



# Etude de catalyseurs Pt-Pd supportés sur spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ pour la dépollution automobile : synthèse, stabilité hydrothermale et performances catalytiques

Solène Le Bras

## ► To cite this version:

Solène Le Bras. Etude de catalyseurs Pt-Pd supportés sur spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  pour la dépollution automobile : synthèse, stabilité hydrothermale et performances catalytiques. Génie chimique. Université de Limoges, 2015. Français. NNT : 2015LIMO0053 . tel-01216468

**HAL Id: tel-01216468**

**<https://theses.hal.science/tel-01216468>**

Submitted on 16 Oct 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE DE LIMOGES**

**ECOLE DOCTORALE**

**Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique**

**FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES**

**Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces (UMR CNRS – 7315)**

N° -2015

**MEMOIRE**

**pour obtenir le grade de**

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES**

**Discipline / Spécialité : Matériaux céramiques et Traitements de surface**

présentée et soutenue par

**Solène LE BRAS**

le 10 juillet 2015

**Etude de catalyseurs Pt-Pd supportés sur spinelle  $MgAl_2O_4$  pour  
la dépollution automobile : synthèse, stabilité hydrothermale et  
performances catalytiques**

Thèse dirigée par Fabrice ROSSIGNOL

JURY :

Rapporteurs	<b>C. PETIT</b>	PR, ICPEES, Université de Strasbourg
	<b>C. BOISSIERE</b>	CR1 CNRS, LCMCP, Collège de France
Examineurs	<b>J-M. HEINTZ</b>	PR, ICMCB, Université de Bordeaux
	<b>K. LOMBAERT</b>	Dr, Société RENAULT, Lardy
	<b>T. CHARTIER</b>	DR1 CNRS, SPCTS, Université de Limoges
	<b>F. ROSSIGNOL</b>	DR2 CNRS, SPCTS, Université de Limoges
Membre invité	<b>C. BERTAIL</b>	Dr, Société AIR LIQUIDE, Jouy-en-Josas



*J'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes  
avec lesquelles j'ai pu échanger durant ces trois années  
et qui ont contribué à l'élaboration de mon mémoire.*





# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>7</b>
<b>1. La dépollution automobile.....</b>	<b>9</b>
1.1. Le traitement des émissions polluantes .....	9
1.1.1. Généralités .....	9
1.1.2. Les systèmes de post-traitement automobiles .....	12
1.1.3. Le marché de la dépollution automobile .....	19
1.2. La catalyse hétérogène pour la dépollution automobile .....	23
1.2.1. Généralités .....	23
1.2.2. Les propriétés d'un catalyseur supporté.....	27
1.2.3. Les principaux mécanismes de désactivation thermique .....	31
1.3. Optimisation d'un catalyseur d'oxydation Diesel .....	38
1.3.1. Les réactions catalysées et les mécanismes réactionnels associés .....	38
1.3.2. Les principales phases actives des <i>DOC</i> .....	42
1.3.3. L'influence de la phase catalytique sur les réactions catalysées .....	45
1.3.4. Le contexte de la thèse .....	46
<b>2. Les techniques expérimentales et le <i>DOC</i> de référence.....</b>	<b>53</b>
2.1. Les techniques de caractérisation .....	53
2.1.1. Physisorption de $N_2$ .....	53
2.1.2. Réduction et oxydation programmées en température .....	53
2.1.3. Chimisorption de $H_2$ .....	54
2.1.4. Microscopie électronique .....	56
2.1.5. Diffraction des rayons X .....	58
2.1.6. Spectrométrie photo-électronique X .....	59
2.1.7. Granulométrie laser .....	60
2.1.8. Dosages élémentaires .....	60
2.1.9. Spectrométrie d'absorption infrarouge .....	61
2.1.10. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle.....	61
2.2. Les traitements hydrothermaux en four.....	61
2.3. Les tests catalytiques sur banc gaz synthétique.....	63
2.4. Etude d'un <i>DOC</i> de référence .....	65

2.4.1. Etude de l'impact de traitements hydrothermaux .....	65
2.4.2. Impact sur les propriétés physico-chimiques de la phase catalytique .....	66
2.4.3. Impact sur les performances catalytiques.....	76
2.4.4. Conclusions.....	79
<b>3. Synthèse d'un support catalytique <math>\text{MgAl}_2\text{O}_4</math> méso-structuré.....</b>	<b>81</b>
3.1. Introduction .....	81
3.1.1. La synthèse par voie sol-gel.....	81
3.1.2. Les stratégies de synthèse de matériaux à porosité méso-ordonnée .....	85
3.1.3. Les traitements ultérieurs .....	90
3.2. Synthèse d'un support $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ méso-structuré .....	93
3.2.1. Protocole de synthèse initial.....	93
3.2.2. Mise en forme et consolidation .....	94
3.2.3. Caractérisations physico-chimiques.....	96
3.3. Optimisation du protocole de synthèse du support $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .....	98
3.3.1. Influence du solvant.....	98
3.3.2. Influence de l'agent structurant.....	104
3.3.3. Influence du protocole de synthèse .....	107
3.3.4. Bilan et <i>scale-up</i> .....	109
3.3.5. Conclusions.....	113
<b>4. Evaluation de la stabilité hydrothermale de phases actives Pt-Pd supportées sur <math>\text{MgAl}_2\text{O}_4</math> .</b>	<b>115</b>
4.1. Préparation d'un catalyseur supporté .....	115
4.1.1. Introduction.....	115
4.1.2. Le protocole d'imprégnation.....	115
4.1.3. Caractérisations physico-chimiques.....	116
4.2. Influence de la phase active .....	128
4.2.1. Influence de la teneur en phase active et du traitement thermique .....	128
4.2.2. Influence de la nature de la phase active.....	131
4.2.3. Conclusion .....	139
4.3. Influence du support catalytique .....	140
4.3.1. Influence de la composition du support .....	140
4.3.2. Influence de la température de calcination du support.....	147
4.3.3. Conclusion .....	150
4.4. Influence du protocole d'élaboration de la phase active .....	151
4.4.1. Influence du traitement thermique .....	151

4.4.2. Influence du protocole d'imprégnation .....	155
4.4.3. Bilan .....	160
4.5. Conclusions .....	160
<b>5. Evaluation des performances catalytiques de monolithes <i>washcoatés</i>.....</b>	<b>165</b>
5.1. Elaboration d'un <i>DOC</i> .....	165
5.1.1. Enduction d'un substrat monolithique .....	165
5.1.2. Validation de la technique d'enduction.....	166
5.1.3. Reproductibilité des mesures des performances catalytiques .....	168
5.2. Influence des paramètres intrinsèques aux catalyseurs sur leurs performances catalytiques..	170
5.2.1. Influence de la nature du métal précieux .....	170
5.2.2. Influence de la nature du support .....	175
5.3. Influence des paramètres extrinsèques aux catalyseurs sur leurs performances catalytiques .	180
5.3.1. Influence du protocole de préparation du catalyseur.....	180
5.3.2. Influence des conditions de traitement hydrothermal .....	183
5.3.3. Influence du dépôt catalytique .....	191
5.3.4. Influence des prétraitements thermiques .....	196
5.4. Conclusions .....	202
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>205</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>209</b>



# Introduction générale

L'amélioration de la qualité de l'air est un enjeu majeur pour la préservation de la santé et de l'environnement. La pollution atmosphérique concerne 60 % des français vivants dans les métropoles. Les effets des polluants atmosphériques sur la santé sont avérés et ont aussi un coût économique. Le gouvernement français estime les dommages sanitaires causés par les seules particules fines à environ 25 milliards d'euros par an. La France fait en outre face à un enjeu réglementaire puisqu'elle est actuellement en contentieux avec l'Union Européenne.

Le dernier inventaire SECTEN (SECTeurs économiques et ENergie) défini par le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique), date d'avril 2014. Il restitue les émissions selon un découpage correspondant aux entités économiques traditionnelles telles que la transformation de l'énergie, l'industrie manufacturière, l'agriculture, les transports, le résidentiel/tertiaire [1]. En particulier, il révèle que les émissions en équivalent CO<sub>2</sub> du secteur des transports présentent la plus forte augmentation sur la période 1990-2012. En 2012, le transport routier a contribué à hauteur de 46 et 29 % aux émissions de NO<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub>, respectivement. Actuellement, les mesures prises par la commission européenne portant sur les gaz d'échappement automobile visent à réduire non seulement les rejets de CO<sub>2</sub> et de NO<sub>2</sub>, mais également ceux de particules fines.

Le challenge pour les fabricants de systèmes de post-traitement des émissions de gaz polluants est de satisfaire aux nouvelles exigences environnementales et de performances tout en améliorant l'efficacité et la durabilité des catalyseurs sans impacter leur coût. Cependant, les solutions proposées jusqu'alors consistent bien souvent à augmenter la teneur en métaux précieux des convertisseurs catalytiques au détriment de leur coût. De plus, les ressources en métaux nobles s'épuisant, cette solution n'est pas viable sur le long terme. C'est pourquoi, la société Renault, en tant qu'utilisateur, s'est intéressée au développement de nouvelles architectures catalytiques en vue de rentabiliser au maximum l'utilisation des métaux précieux.

Le projet FUI dans lequel s'inscrit cette thèse, intitulé PAACS (*Process and Advanced Associated Catalytic Structures*), a été lancé à l'initiative de la société Air Liquide qui fait face à des problématiques identiques dans le cadre de la production de gaz. En effet, leurs catalyseurs subissent les mêmes désactivations physico-chimiques (coalescence, empoisonnement chimique) et les solutions proposées par les fournisseurs de catalyseurs sont identiques. Ce projet, coordonné par Air Liquide, implique la société Renault, le laboratoire SPCTS (UMR CNRS 7315), le laboratoire LGPC (UMR CNRS 5285) et la société 3DCeram. L'objectif, pour ces partenaires, est d'étudier et de comprendre les procédés d'élaboration des catalyseurs afin d'optimiser l'efficacité de ces derniers et de réduire leurs coût et impact sur l'environnement. Ces travaux de thèse portent plus particulièrement sur le

développement d'un support catalytique stable thermiquement en vue de réduire la quantité de métaux précieux nécessaire pour atteindre des performances catalytiques répondant aux normes en vigueur.

Le Chapitre 1 est consacré à l'étude bibliographique des systèmes de post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne afin d'établir leur principe de fonctionnement et leurs modes de désactivation. Parmi les stratégies visant à limiter les désactivations thermiques des catalyseurs automobiles, il a été proposé de stabiliser la phase active sur un support catalytique  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  à architecture contrôlée.

Le Chapitre 2 présente les techniques expérimentales utilisées pour caractériser les catalyseurs ainsi que les conditions dans lesquelles la stabilité hydrothermale et les performances catalytiques de ces derniers ont été évaluées. L'étude d'un catalyseur d'oxydation Diesel (*DOC* pour *Diesel Oxidation Catalyst*) commercialisé, défini comme référence par la société Renault, est ensuite détaillée afin d'appréhender l'impact de vieillissements hydrothermaux sur ses propriétés physico-chimiques.

Le Chapitre 3 aborde le développement du support méso-poreux  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  à surface spécifique élevée. Le procédé de synthèse a été optimisé afin de le rendre compatible avec la réglementation *REACH* (*Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals*), mais également pour répondre aux critères de coût en vue d'une industrialisation potentielle.

Le Chapitre 4 porte sur l'évaluation de la stabilité hydrothermale de phases actives Pt-Pd supportées sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  méso-structuré. L'influence du protocole de préparation et des conditions de prétraitements thermiques a été étudiée afin de trouver le meilleur compromis entre la dispersion métallique de la phase active et sa stabilité hydrothermale.

Le Chapitre 5 est essentiellement consacré à l'évaluation des performances catalytiques des monolithes à architecture nid d'abeilles *washcoatés* au SPCTS et testés sur les bancs gaz synthétiques du Centre Technique de Renault à Lardy. Ces tests ont permis d'étudier l'influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques aux *DOC* et de les corréler avec leurs performances catalytiques. Enfin, ces dernières ont été comparées à celles du *DOC* de référence fourni par la société Renault.

# 1. LA DEPOLLUTION AUTOMOBILE

## 1.1. Le traitement des émissions polluantes

### 1.1.1. Généralités

#### a. Les motorisations et leurs émissions

Les moteurs thermiques à combustion interne sont des convertisseurs énergétiques qui extraient de l'énergie mécanique d'une source de chaleur issue de la combustion d'un carburant hydrocarboné. A partir d'un mélange air-carburant à l'admission, il se produit à l'échappement une émission de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), d'azote ( $\text{N}_2$ ), d'oxygène ( $\text{O}_2$ ), de chaleur et de polluants réglementés ou non. Les polluants soumis à des réglementations sont le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ ), des hydrocarbures HC (carburant imbrûlé ou partiellement transformé) et des particules solides (*PM* pour *Particulate Matter*). Les polluants non réglementés sont principalement du protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (*PAH* pour *Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*), du dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), des aldéhydes et des cétones. Parmi les moteurs thermiques, ceux à combustion interne se distinguent selon le mode d'allumage de la charge combustible et la nature du carburant utilisé, comme indiqué dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : Conditions d'émission des gaz polluants en fonction de la motorisation, d'après [2].**

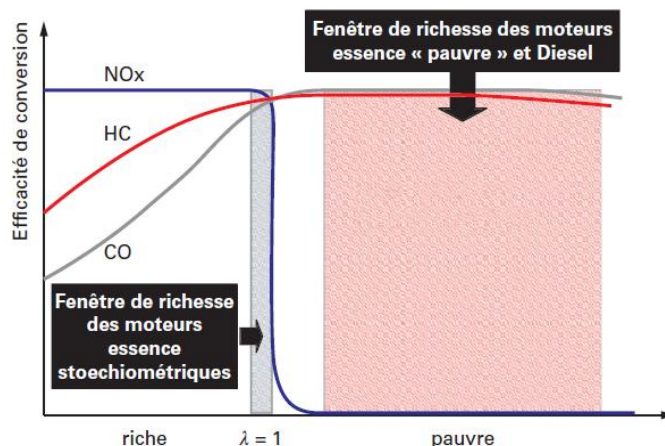
Motorisation	Diesel	Essence
Combustion interne	Cyclique	Cyclique
Mode d'allumage	Automatique, par compression	Externe, commandé
Mélange air/carburant à l'admission	Hétérogène	Homogène
Teneur en oxygène des gaz émis	Pauvre	Pauvre à riche
Valeur de $\lambda^*$	$1 < \lambda < \infty$	$0,8 < \lambda < 1,2$
Pression des gaz émis (hPa)	30-55	15-25
Vitesse linéaire des gaz émis ( $\text{m.s}^{-1}$ )	2-25	2-25
Temps de séjour des gaz émis (ms)	< 500	< 500
Vitesse Volumique Horaire (VVH ou <i>GHSV</i> **) des gaz émis ( $\text{h}^{-1}$ )	30 000 à 100 000	30 000 à 100 000

\* $\lambda = [(\text{ratio molaire réel air/carburant}) / (\text{ratio molaire stoechiométrique air/carburant})]$ , \*\**GHSV* = *Gas Hourly Space Velocity*

Pour les motorisations essence, il existe une fenêtre de fonctionnement, appelée fenêtre de richesse (en gris sur la Figure 1), dans laquelle la conversion du  $\text{CO}$ , des HC et des  $\text{NO}_x$  est optimale. Cette fenêtre correspond à un rapport massique air/carburant de 14,7 à la stoechiométrie, soit un facteur de richesse  $\lambda$  proche de 1. Pour les motorisations Diesel, les émissions polluantes issues de la combustion du gazole ne peuvent être traitées simultanément. Ceci est dû à un écart important à la



stœchiométrie des gaz (excès d'oxygène) et à l'hétérogénéité des polluants (gazeux et solides) à traiter. Une large fenêtre de richesse (en rose sur la Figure 1) se situe en milieu pauvre ( $\lambda > 1$ ) où la conversion des HC et du CO est possible mais celle des NOx est très faible. Par conséquent, l'un des principaux enjeux réside dans la suppression des NOx en milieu oxydant.



**Figure 1 : Profils de conversion du CO, des HC et des NOx en fonction de la richesse du milieu, d'après [3].**

## b. Les réglementations environnementales

En Europe, les premières réglementations communautaires en matière de rejet des gaz d'échappement tels que le CO et les HC datent de 1993 [4]. L'évolution de ces normes européennes d'émission, dites normes Euro, fixant les limites maximales de rejets polluants pour les véhicules roulants, est présentée dans le Tableau 2.

**Tableau 2 : Evolution des normes européennes réglementant les émissions polluantes, d'après [5].**

Norme (date de mise en service des véhicules)	Euro 1 (1993)		Euro 2 (1996)		Euro 3 (2001)		Euro 4 (2006)		Euro 5 (2011)		Euro 6b (2015)	
Toutes les valeurs sont exprimées en $mg.km^{-1}$	Diesel	Essence GNL* GPL**	Diesel	Essence GNL* GPL**	Diesel	Essence GNL* GPL**	Diesel	Essence GNL* GPL**	Diesel	Essence GNL* GPL**	Diesel	Essence GNL* GPL**
Oxydes d'azote (NOx)	-	-	-	-	500	500	250	250	180	180	80	80
Monoxyde de carbone (CO)	2 720	2 720	1 000	2 200	640	2 200	500	1 000	500	1 000	500	1 000
Hydrocarbures (HC)	-	-	-	-	-	200	-	100	-	100	-	100
Hydrocarbures non méthaniques (HCNM)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	68	-	68
HC + NOx	970	-	900	-	560	-	300	-	230	-	170	-
PM	140	-	100	-	50	-	25	-	5	5	4,5	4,5

\*GNL = Gaz Naturel Liquéfié, \*\*GPL = Gaz de Pétrole Liquéfié

Les premiers catalyseurs apparaissent sur les véhicules Diesel en 1993 pour répondre à la norme Euro 1 qui réglemente les émissions de CO, des HC + NOx et des PM. Puis, en 1996, la norme Euro 2 durcit la première réglementation en généralisant l'usage des catalyseurs sur tous les véhicules essence et Diesel. Depuis, les réglementations environnementales sur les émissions polluantes sont

revues environ tous les cinq ans par la commission européenne. Il faut donc attendre la norme Euro 3 en 2001 pour que les rejets de NOx soient réglementés sur l'ensemble des motorisations. Avant cela, les systèmes de post-traitement Diesel comprennent uniquement un catalyseur d'oxydation associé à un dispositif de recirculation des gaz d'échappement dans la chambre de combustion, appelé *EGR* (*Exhaust Gas Recirculation*). En 2011, la norme Euro 5 impose l'utilisation du filtre à particules (FAP) à l'ensemble des motorisations Diesel. Enfin, les systèmes de post-traitement de réduction des NOx deviennent nécessaires pour respecter la norme Euro 6 à l'horizon 2015. La tendance à la sévèrisation des réglementations impose de réels challenges pour les fabricants de catalyseurs et les constructeurs automobiles. Il s'agit en 2015 (norme Euro 6b) de réduire de 50 % les émissions de NOx pour l'ensemble des motorisations et de 10 % celles des *PM* pour les motorisations essence.

Ces normes Euro s'appuient sur un cycle de conduite automobile, appelé *NEDC* (*New European Driving Cycle*) ou *MVEG* (*Motor Vehicle Emissions Group*), conçu pour imiter de façon reproductible les conditions rencontrées sur les routes européennes. Il est principalement utilisé pour la mesure de la consommation et des émissions polluantes des véhicules au moyen de la procédure décrite dans la première directive européenne [4]. La reproduction de ce cycle sur des bancs gaz synthétiques (BGS) permet aux constructeurs automobiles d'effectuer un grand nombre d'essais à moindre coût au cours du développement des véhicules et de leurs moteurs en vue de leur homologation. Les cycles *WLTP* [6] (*Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedures*) devraient remplacer le cycle *NEDC* au plus tard en 2017 dans le cadre de la norme Euro 6c, afin d'harmoniser les cycles au niveau mondial [7].

### c. Les principales réactions mises en jeu

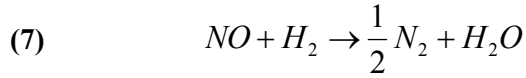
Le traitement des émissions polluantes consiste à assurer les réactions suivantes dans les systèmes de post-traitement catalytiques [8] :

*Réactions d'oxydation du CO, des HC, et des PM (assimilées à du carbone) :*

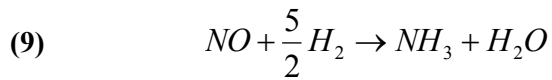
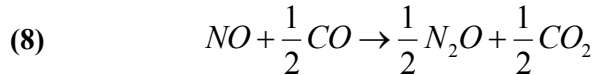
- (1)  $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$
- (2)  $C_nH_m + (n + \frac{m}{4})O_2 \rightarrow nCO_2 + (\frac{m}{2})H_2O$
- (3)  $C + O_2 \rightarrow CO_2$
- (4)  $C + 2NO_2 \rightarrow CO_2 + 2NO$

*Réactions de réduction de NO :*

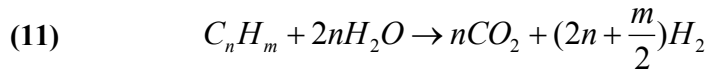
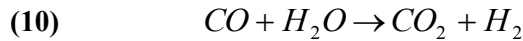
- (5)  $NO + CO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO_2$



De plus, des réactions parasites peuvent avoir lieu en milieu riche, comme la formation de  $N_2O$  ou  $NH_3$  lors de la réduction incomplète (équation (8)) ou profonde (équation (9)) de  $NO$ , respectivement.



Enfin, la vapeur d'eau présente en abondance peut également, lors des passages en milieu riche, convertir du  $CO$  par la réaction de conversion du gaz à l'eau (*WGS* pour *Water Gas Shift*, équation (10)), ou des  $HC$  par réaction de vaporeformage (équation (11)) pour des températures supérieures à 200 °C :

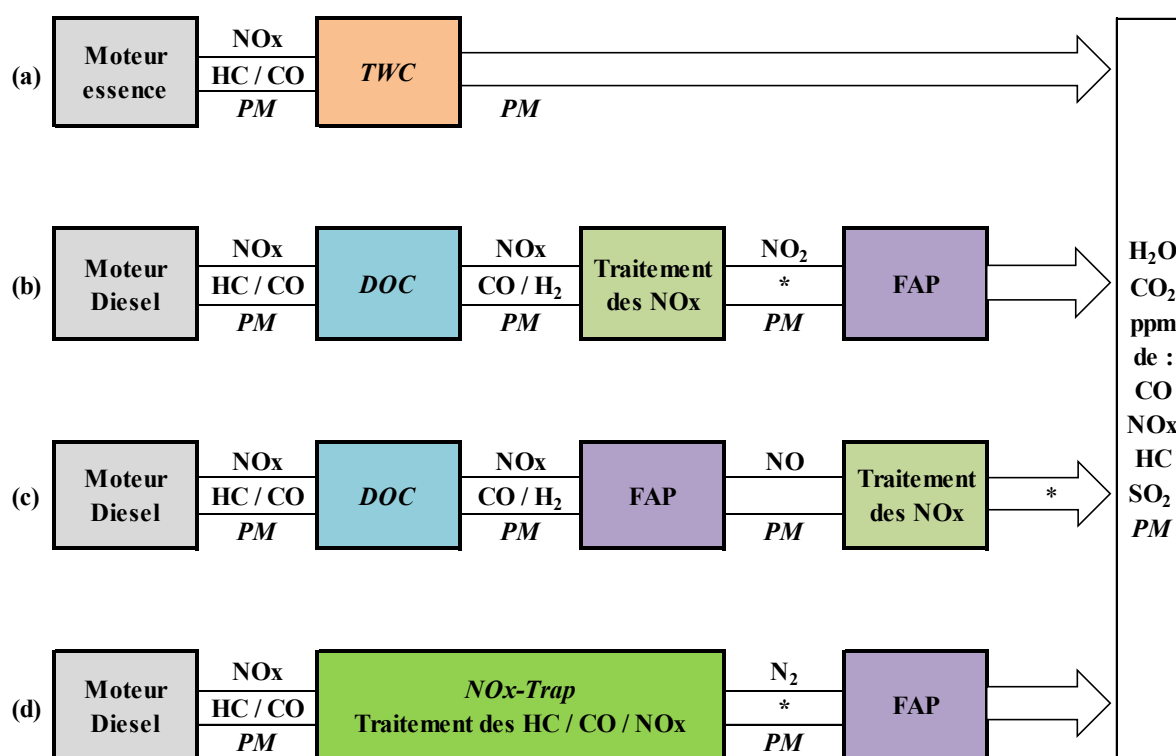


### 1.1.2. Les systèmes de post-traitement automobiles

#### a. Les technologies catalytiques

Le post-traitement automobile nécessite des technologies spécifiques en fonction du type de motorisation employé. Les systèmes de post-traitement essence réalisent simultanément l'oxydation du  $CO$  (équation (1)) et des  $HC$  (équation (2)), ainsi que la réduction des  $NOx$  (équations (5) à (7)), d'où leur nom de catalyseurs trois voies (*TWC* pour *Three-Way-Catalyst*). Dans la ligne d'échappement, ils sont encore très rarement suivis d'un filtre à particules.

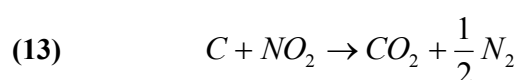
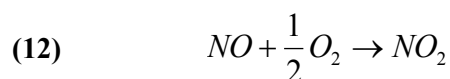
Dans les véhicules Diesel, le catalyseur d'oxydation, appelé *DOC* pour *Diesel Oxydation Catalyst*, se situe juste après le moteur. Sa fonction principale est d'oxyder le  $CO$  et les  $HC$  selon les réactions (2) et (3), respectivement. Il est suivi d'un FAP en amont ou en aval d'un système de post-traitement des  $NOx$  afin d'éliminer les *PM* suivant les réactions (3) et (4). L'ordre dans lequel ces deux convertisseurs sont positionnés dans la ligne d'échappement peut varier suivant les technologies adoptées par les constructeurs automobiles, comme indiqué sur la Figure 2.



\*Capteur NOx/NH<sub>3</sub>

Figure 2 : Principales lignes d'échappement sur véhicules a) essence et b), c) et d) Diesel en 2014.

Le développement du FAP a par ailleurs conduit à l'émergence de fonctions secondaires du *DOC*. La première est une fonction oxydante du NO pour produire NO<sub>2</sub> (équation (12)), lui-même utilisé pour oxyder sélectivement les *PM* piégées dans le FAP (équation (13)). Cette seconde fonction de « réchauffage du FAP » par *CRT* © (*Continuously Regenerated Trap*, Johnson Matthey, Royaume-Uni) est activée lorsque celui-ci a besoin d'être régénéré, c'est-à-dire de brûler les dépôts de suies qui diminuent les performances de filtration. Cette régénération passive est apportée par l'exotherme généré lors des réactions d'oxydation du CO et des HC sur le *DOC*, permettant d'atteindre une température supérieure à 600 °C à l'entrée du FAP.



En outre, la réglementation sur le rejet des NOx a fait émerger plusieurs technologies DeNOx visant à les réduire en milieu oxydant :

- *NOx-Trap* ou *LNT* (*Lean NOx-Trap*) : stockage et réduction des NOx ;
- *HC-DeNOx* : réduction sélective des NOx en présence d'hydrocarbures ;

- *SCR-DeNOx-NH<sub>3</sub> (Selective Catalytic Reduction)* : réduction sélective des NOx par l'urée.

Le *LNT* est majoritairement utilisé sur les véhicules particuliers alors que la technologie *SCR-DeNOx-NH<sub>3</sub>* a d'abord été commercialisée sur les véhicules poids lourds. Cette dernière peut également se retrouver sur des véhicules particuliers, en fonction des stratégies de dépollution adoptées par les constructeurs automobiles. La technologie *HC-DeNOx* étant la moins performante des trois, son usage a été abandonné pour les véhicules particuliers. Les caractéristiques des principaux systèmes de post-traitement commercialisés sont présentées dans le Tableau 3.

**Tableau 3 : Description des systèmes de post-traitement catalytiques automobiles, d'après [3].**

Type de catalyseur	<i>TWC</i>	<i>DOC</i>	<i>NOx-Trap</i>	FAP
Fonctions principales	Oxydation du CO et des HC	Oxydation du CO et des HC	Oxydation du NO et stockage chimique des NOx Réduction des NOx	Piégeage mécanique des suies Régénération active des suies par O <sub>2</sub> (550-630 °C)
Fonctions secondaires	Oxydation des NOx	Fonction <i>CRT</i> <sup>®</sup> : oxydation du NO et régénération du FAP  Oxydation <i>PAH</i> et <i>SOF</i>	Oxydation du CO et des HC	Régénération passive des suies par NO <sub>2</sub> (350-450 °C)
Conditions opératoires	250 °C < T < 900 °C $\lambda \approx 1$	150 °C < T < 600 °C $\lambda > 1$	150 °C < T < 450 °C Alternance de phases pauvres et riches	T < 450 °C $\lambda < 1$
Contraintes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Activité élevée en mode dynamique (variation de <math>\lambda</math>) et activité faible à basse température</li> <li>- Stabilité thermique jusqu'à 1200 °C</li> <li>- Charge en métaux précieux faible</li> <li>- Résistance aux poisons chimiques (SO<sub>2</sub>, P, Ca...)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Activité faible à basse température, stockage à froid des HC lourds par la zéolithe</li> <li>- Stabilité thermique jusqu'à 830 °C</li> <li>- Charge en métaux précieux faible</li> <li>- Résistance au SO<sub>2</sub></li> <li>- Durabilité &gt; 160 000 km</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Limitation de la surconsommation associée à l'alternance entre milieux riche et pauvre et aux régénérations périodiques (désulfatations)</li> <li>- Stabilité thermique jusqu'à 830 °C</li> <li>- Charge en métaux précieux faible</li> <li>- Résistance au SO<sub>2</sub></li> <li>- Durabilité &gt; 160 000 km</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Accroissement de la contre-pression par formation d'un lit de suie, préjudiciable au bon fonctionnement du moteur</li> <li>- Stabilité thermique jusqu'à 650 °C</li> </ul>
Statut	Technologie commercialisée	Technologie commercialisée	Technologie commercialisée	Technologie commercialisée

## b. L'architecture d'un catalyseur supporté type

Les catalyseurs automobiles supportés, schématisés sur la Figure 3, sont constitués de trois principaux composants : un substrat monolithique, un support poreux en céramique et des sites actifs métalliques.

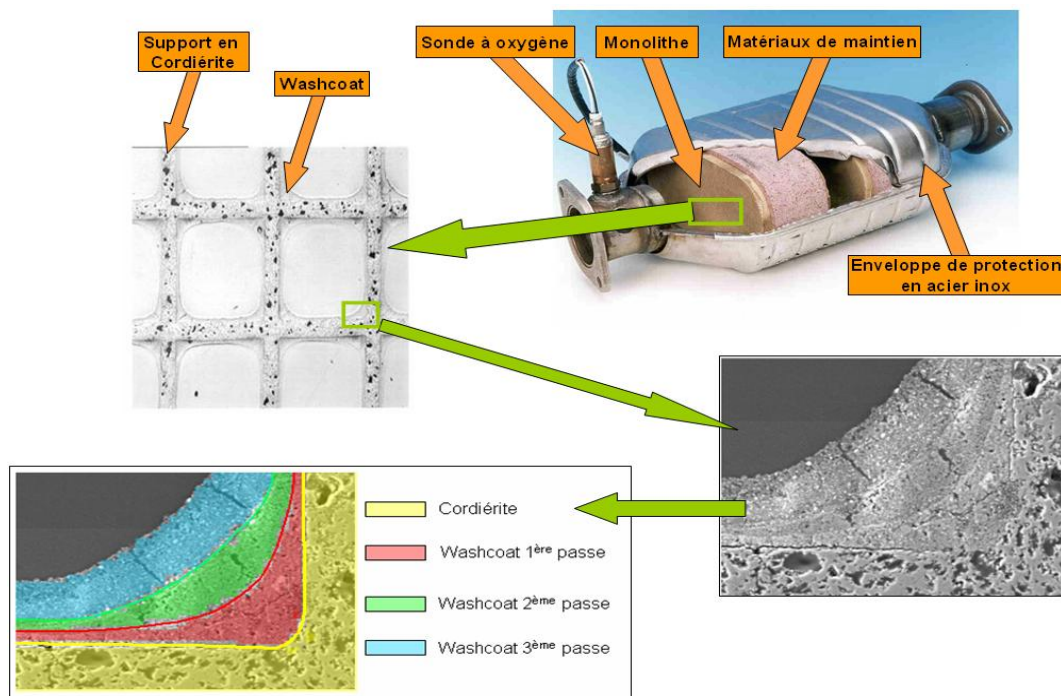


Figure 3 : Composants d'un convertisseur catalytique automobile.

### Le substrat monolithique

Le post-traitement des gaz d'échappement s'effectue dans un réacteur catalytique monolithique, appelé substrat. Il est soit métallique, soit en céramique, généralement de type cordièrite ( $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ ) du fait de sa très faible dilatation thermique. Son architecture, dite en nid d'abeilles, est composée de nombreux petits canaux parallèles (de section carrée ou hexagonale) qui laissent s'écouler les gaz d'échappement. Selon les applications, les densités de canaux varient entre 200 et 1 200 *cpsi* (*cells per square inch*). Les caractéristiques d'un substrat commercial type sont données sur la Figure 4.

Composition	cordièrite ( $2\text{MgO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2$ )
Porosité	30 %
Diamètre des pores	2 à 10 $\mu\text{m}$
Épaisseur des parois	100 à 200 $\mu\text{m}$
Densité de cellules	100 à 900 <i>cpsi</i>
Surface géométrique	2,6 $\text{m}^2/\text{L}$ (400 <i>cpsi</i> )
Densité	2,5 $\text{g}/\text{cm}^3$
Densité apparente	0,41 $\text{g}/\text{cm}^3$ (400 <i>cpsi</i> )
Conductivité thermique	0,8 $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$
Chaleur spécifique	1,1 $\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$
Expansion thermique	0,5 à $1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$
Température maxi	1 200 $^\circ\text{C}$
Principaux Fabricants :	Corning, NGK




Figure 4 : Caractéristiques d'un substrat commercial type, d'après [9].

La paroi interne des canaux est enduite d'une ou plusieurs couches de matériaux catalytiques, appelées enduction ou *washcoat*, de l'ordre de 20 à 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur chacune. Les gaz toxiques y diffusent, s'adsorbent sur les sites catalytiques, se décomposent et forment des gaz non nocifs.

### ***Le support catalytique***

En catalyse hétérogène, les supports poreux alumino-siliceux sont majoritairement utilisés car ils présentent un rapport surface sur volume élevé, assurant une bonne dispersion de la phase active et sa stabilité thermique. Typiquement, les supports ont des surfaces spécifiques de 100 à 300  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les aluminés, et de 500 à 1 000  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les zéolithes. Le volume des pores est généralement de 0,4 à 0,5 et de 0,5 à 0,8  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  pour les aluminés et les zéolithes, respectivement. Le diamètre des pores peut varier de 6 à 40 nm pour les aluminés et de 0,4 à 1,8 nm pour les zéolithes.

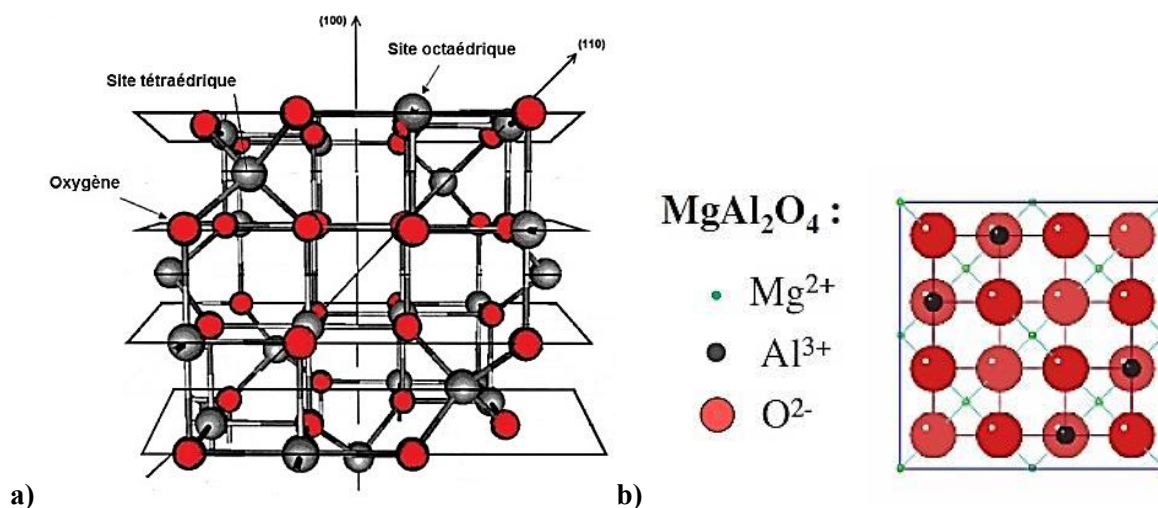
Seules les propriétés des aluminés seront développées dans la suite de ce chapitre car il s'agit du constituant principal des supports catalytiques pour la dépollution automobile. La structure cristalline et les propriétés d'une alumine dépendent de sa préparation, sa pureté et son histoire thermique (Tableau 4). L'alumine gamma, du fait de sa surface spécifique élevée et de sa stabilité thermique sur une large gamme de températures (au moins jusqu'à 900 °C), est la plus largement utilisée pour la fabrication des catalyseurs commerciaux.

**Tableau 4 : Caractéristiques structurales et microstructurales de l'alumine en fonction de sa température de calcination, d'après [10].**

Température de calcination (°C)	Phase alumineuse	Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Volume poreux ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	Diamètre des pores (nm)	Structure cristalline
250	pseudoboehmite	390	0,5	5,2	$\text{Al}_2\text{O}_3.\text{H}_2\text{O}$
450	alumine $\gamma$	335	0,53	6,4	Cubique face centrée, spinelle
950	alumine $\delta$	120	0,5	16,6	Tétraгонаle / orthorhombique
1050	alumine $\theta$	50	0,5	28	Monoclinique
1200	alumine $\alpha$	1-5	-	-	Hexagonale face centrée

L'alumine  $\gamma$  présente un arrangement comportant 32 atomes d'oxygène par maille élémentaire répartis exactement comme dans un spinelle, sur 64 sites tétraédriques et 32 sites octaédriques. La structure cristallographique de type spinelle appartient au groupe d'espace  $\text{Fd-}3\text{m}$ . La formule générale du spinelle normal est de type  $(\text{A})[\text{B}]_2\text{O}_4$ , où les parenthèses ( ) et les crochets [ ] représentent les sites tétraédriques et octaédriques, qui peuvent être occupés par un cation divalent A ( $\text{A} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , etc.) et un cation trivalent B ( $\text{B} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , etc.), respectivement. Les anions  $\text{O}^{2-}$  forment une maille CFC possédant 8 sites tétraédriques et 4 sites octaédriques.

Pour l'alumine  $\gamma$ , les ions  $\text{Al}^{3+}$ , 21 au total avec 1/3 par maille élémentaire, se trouvent répartis au hasard sur les 24 nœuds disponibles du réseau spinelle sur lequel il reste statistiquement 2/3 de cations manquants. L'alumine  $\gamma$  peut être considérée comme dérivant du spinelle direct  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  par substitution de  $\text{Mg}^{2+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ , la neutralité électrique étant conservée grâce à l'apparition de lacunes d'oxygène  $\text{O}^{2-}$ , conférant une plus grande réactivité au support (Figure 5). De plus, des additifs ou impuretés peuvent, même en faibles quantités, accélérer ou décélérer le frittage, ou provoquer un changement de phase de l'alumine (cas d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopé par  $\text{MgO}$  ou  $\text{CaO}$ ) [11].



**Figure 5 : Schéma de la structure a) de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , d'après [12] et b) de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  normal, d'après [13].**

La distribution des cations peut varier suivant qu'il s'agit d'un spinelle normal ou inverse. Dans le spinelle normal, la moitié des sites octaédriques est occupée par les cations B alors que les cations A occupent 1/8 des sites tétraédriques. Dans le spinelle inverse, les sites tétraédriques sont occupés par la moitié des cations B et l'autre moitié occupe les sites octaédriques avec les cations A. Ces structures ne sont cependant pas figées et se composent bien souvent d'un mélange de deux spinelles normal et inverse. Dans ce cas, le paramètre d'inversion  $i$  représente la part de cations B répartis dans les sites tétraédriques d'un composé de type  $(\text{A}_{1-i}\text{B}_i)[\text{A}_i\text{B}_{1-i}]_2\text{O}_4$  [14, 15].

### ***Les sites actifs***

Dans les systèmes de post-traitement de dépollution automobile, les sites actifs sont en général des nanoparticules de métaux de transition à l'état métallique et/ou oxydé. Ceci est dû à leurs multiples états électroniques à faible énergie, qui peuvent facilement donner ou accepter un électron pour créer ou rompre une liaison de surface [16]. Parmi les métaux de transition, ce sont le platine, le palladium et le rhodium qui présentent les meilleures performances catalytiques en termes de conversion des HC, du CO et des NOx, comme indiqué dans le Tableau 5. Ce dernier classe les différentes espèces actives en fonction de leur activité vis-à-vis de réactifs purs. Cependant, ce



classement peut être différent car il dépend de la composition des mélanges réactionnels et de la température.

**Tableau 5 : Performance catalytique préférentielle des métaux en termes de conversion du CO, des HC et des NOx de façon isolée, d'après [17, 18].**

Réaction	Réactif	Espèce active
Oxydation	CO	Pt > Pd
	HC*	benzène : Pt
		toluène : Pd
		hexène : Rh
		pentane : Pd-PdO
	CH <sub>4</sub>	PdO > PdO-Pd > Pt
Réduction	NOx	Pt > PdO
	NOx	Rh > Pt

\* Hydrocarbures hormis CH<sub>4</sub>

### ***Les promoteurs***

Des promoteurs peuvent être ajoutés lors de la préparation du *washcoat* pour maintenir les propriétés structurales et microstructurales du support. Ils ont également pour fonction de faciliter la préparation de phases catalytiques bien dispersées, améliorant ainsi leurs performances catalytiques. Par exemple, les alcalino-terreux (Ca, Ba, Mg) sont utilisés pour limiter la migration des métaux précieux [19]. Les lanthanides (La, Ce) sont généralement utilisés comme agents stabilisants et retardateurs des changements de phase du support. Ils permettent également de limiter la coalescence des métaux [20-22].

### **c. Les formulations des catalyseurs supportés**

Les formulations des catalyseurs supportés pour la dépollution automobile sont de plus en plus complexes (Tableau 6). Les fabricants, encore appelés imprégnateurs, développent des techniques de préparation toujours plus élaborées qui reposent principalement sur la synthèse d'un *washcoat*. Il s'agit d'une suspension, généralement aqueuse, contenant des oxydes métalliques ou leurs précurseurs, des précurseurs de métaux précieux, des additifs et/ou des agents réducteurs. Le substrat monolithique est enduit ou imprégné par immersion dans la suspension autant de fois que nécessaire pour atteindre la teneur désirée en métaux précieux, rapportée au volume total d'un monolithe et exprimée en g.L<sup>-1</sup> ou g.ft<sup>-3</sup> (1 ft = 0,3048 m). Les substrats enduits sont ensuite séchés puis calcinés afin de décomposer les substances organiques et d'atteindre une cohésion suffisante pour éviter l'érosion du dépôt en cours de fonctionnement. Les catalyseurs peuvent subir une étape d'activation (réduction thermique) préalablement à leur utilisation, en fonction du type de technologie.

**Tableau 6 : Formulations des catalyseurs automobiles commercialisés, d'après [9].**

Type de catalyseur	<i>TWC</i>	<i>DOC</i>	<i>NOx-Trap</i>	FAP
Nature des métaux précieux	Pt/Rh Pd/Rh Pt/Pd/Rh	Pt Pt/Pd	Pt/Rh Pt/Pd/Rh	Pt Pt/Pd
Nature des oxydes	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CeO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> Zéolithes (Y, Beta, ZSM)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CeO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>
Additifs	Ba, La, Ce, Sr, Mn	SiO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ba, Mg, Sr, La, Pr	
Stratégie d'enduction	Multicouche	Monocouche ou bicouche	Multicouche	Monocouche

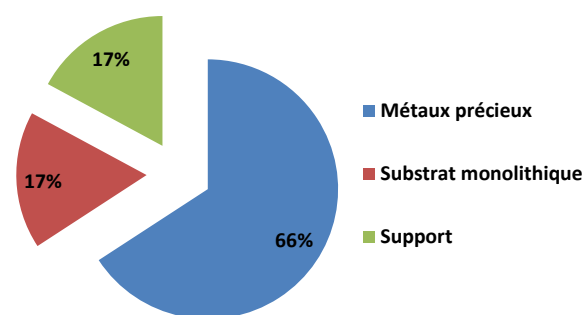
### 1.1.3. Le marché de la dépollution automobile

#### a. Les acteurs du marché

En 2009, environ 90 % du marché des catalyseurs automobiles, estimé à plusieurs centaines de millions d'euros de chiffre d'affaires mondial, est contrôlé par trois compagnies européennes. Il s'agit de Johnson Matthey Catalysts (Royaume-Uni), BASF Catalysts (Allemagne) et Umicore (Belgique). Ces sociétés maîtrisent la formulation des catalyseurs, leur design, leur production et leur commercialisation. Elles sont les interlocutrices directes des constructeurs automobiles. Leurs principaux fournisseurs sont :

- des céramistes pour les substrats à architecture en nid d'abeilles (Corning, NGK, Denso, Ividen) ;
- des chimistes de spécialité pour :
  - les oxydes minéraux du support (Solvay Rhodia, Sasol, MEL Chemicals, Daichi Kigenso, Zeolyst, Evonik) ;
  - les précurseurs de métaux précieux (Johnson Matthey, Heraeus, BASF) ;
  - les additifs chimiques (BASF, Bayer, Solvay Rhodia, Evonik).

Les métaux nobles, Pt, Pd et Rh, représentent deux tiers du prix d'un convertisseur catalytique (Figure 6). Leurs proportions dépendent du type de motorisation, des performances recherchées pour répondre aux réglementations environnementales, de la qualité du carburant, de leur coût, de leur disponibilité et des choix du constructeur pour un modèle donné. De plus, les fabricants doivent sans cesse chercher à améliorer les performances des catalyseurs tout en prévenant leur désactivation en cours de fonctionnement qui diminue leur durée de vie.



**Figure 6 : Répartition du coût des composants d'un catalyseur automobile.**

### **b. L'offre et la demande**

Actuellement, il ne semble pas y avoir de risque sérieux pour les imprégnateurs européens en ce qui concerne la production de pots catalytiques, tant qu'ils ont accès aux platinoïdes. Cependant, la forte concentration géographique des réserves et de la production minière en Russie et en Afrique du Sud, alors que les conditions d'exploitation y deviennent plus difficiles et que les investissements de renouvellement sont insuffisants, est en soi un facteur de forte vulnérabilité. Pourtant, les ressources minières identifiées en platine et palladium devraient suffire aux besoins, nets du recyclage, pour plusieurs dizaines d'années [5]. La difficulté potentielle réside plutôt dans la mise en place et l'exploitation rentable de moyens d'extraction. Ainsi et bien qu'une filière de recyclage existe, l'équilibre entre l'offre et la demande n'est pas toujours atteint, comme ce fut le cas en 2010, d'après le Tableau 7.

**Tableau 7 : Bilan offre-demande en platine et en palladium en 2010 et 2011, d'après [23].**

Bilan offre - demande (kOz*)	2010		2011	
	Pt	Pd	Pt	Pd
<b>Vente des producteurs primaires</b>	6050	7355	6480	7360
<b>Recyclage</b>	1830	1850	2045	2345
<b>Total de l'offre</b>	7880	9205	8525	9705
<b>Demande</b>	7905	9735	8095	8450
<b>Variation des stocks</b>	<b>-25</b>	<b>-530</b>	<b>430</b>	<b>1255</b>

\* 1 kOz = 28,35 kg

Les demandes en platine et en palladium sont réparties entre la catalyse automobile, l'industrie, la joaillerie et les investisseurs, comme indiqué dans le Tableau 8. En 2011, la catalyse automobile était l'application la plus importante dans toutes les zones géographiques, avec une proportion de la demande nettement plus élevée pour le palladium que pour le platine.

**Tableau 8 : Décomposition de la demande mondiale en platine et palladium en 2011 par secteurs industriels et géographiques, d'après [23].**

Demande en 2011 (kOz*)	Europe		Japon		Amérique du Nord		Chine		Reste du monde		Total par secteur	
	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd
<b>Catalyse automobile</b>	<b>1 465</b>	<b>1 440</b>	<b>500</b>	<b>665</b>	<b>380</b>	<b>1 475</b>	<b>110</b>	<b>1 115</b>	<b>650</b>	<b>1 335</b>	<b>3 105</b>	<b>6 030</b>
<b>Industrie, dont :</b>	<b>400</b>	<b>375</b>	<b>265</b>	<b>570</b>	<b>385</b>	<b>485</b>	<b>230</b>	<b>430</b>	<b>770</b>	<b>620</b>	<b>2 050</b>	<b>2 480</b>
Chimie	120	80	30	20	95	80	105	150	120	115	470	445
Electricité / électronique	20	185	25	310	25	145	30	270	130	470	230	1 380
Verre	30	-	140	-	-5	-	40	-	350	-	555	550
Pétrochimie	35	-	5	-	50	-	15	-	105	-	210	105
Médical / Dentaire	90	80	20	230	90	225	10	-	20	15	230	-
Autres	105	30	45	10	130	35	30	10	45	20	355	-
<b>Joannerie</b>	<b>175</b>	<b>60</b>	<b>315</b>	<b>70</b>	<b>185</b>	<b>45</b>	<b>1 680</b>	<b>305</b>	<b>125</b>	<b>25</b>	<b>2 480</b>	<b>505</b>
<b>Investissements</b>	<b>155</b>	<b>-35</b>	<b>250</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>-535</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>45</b>	<b>-</b>	<b>460</b>	<b>-565</b>
<b>Total par zone</b>	<b>2 195</b>	<b>1 840</b>	<b>1 330</b>	<b>1 310</b>	<b>960</b>	<b>1 470</b>	<b>2 020</b>	<b>1 850</b>	<b>1 590</b>	<b>1 980</b>	<b>8 095</b>	<b>8 450</b>

\* 1 kOz = 28,35 kg

En 2010, la production automobile mondiale a été de 58 478 810 véhicules particuliers et 19 378 895 véhicules utilitaires, soit un total de 77 857 705 véhicules [24]. Cela correspond à une consommation de platine pour la catalyse automobile de 3 075 kOz, soit un total annuel de 87 176 kg. Cependant, ce chiffre n'est qu'indicatif car les véhicules automobiles construits n'utilisent pas encore tous un pot catalytique (selon les normes en vigueur dans les pays de commercialisation). Le Tableau 9 fournit les statistiques de production de véhicules du CCFA (Comité des Constructeurs Français d'Automobiles) [24] et la consommation de platine et de palladium pour la catalyse automobile par zone géographique en 2010 [23].

**Tableau 9 : Masses de platinoïde utilisées dans le monde par véhicule en 2010, d'après [23, 24].**

2010	Europe	Japon	Amérique du Nord	Chine	Reste du monde	Total
<b>Emploi du Platine (kOz*)</b>	<b>1 495</b>	<b>550</b>	<b>405</b>	<b>100</b>	<b>525</b>	<b>3 075</b>
<b>Emploi du Palladium (kOz*)</b>	<b>1 330</b>	<b>820</b>	<b>1 355</b>	<b>1 005</b>	<b>1 070</b>	<b>5 580</b>
<b>Production de véhicules (milliers)</b>	19 823	9 626	12 178	18 265	17 966	77 858
<i>Voitures particulières</i>	17 266	8 307	5 090	13 897	13 919	58 479
<i>Voitures utilitaires</i>	2 557	1 319	7 087	4 368	4 048	19 379
<b>Grammes de platine par véhicule</b>	2,14	1,62	0,94	0,16	0,83	1,12
<b>Grammes de palladium par véhicule</b>	1,90	2,42	3,15	1,56	1,69	2,03
<b>Rapport palladium / platine</b>	<b>0,89</b>	<b>1,49</b>	<b>3,35</b>	<b>10,05</b>	<b>2,04</b>	<b>1,81</b>

\* 1 kOz = 28,35 kg

### c. Evolution de la consommation de platinoïdes

L'étude réalisée par la société BIO Intelligence Service S.A.S. pour le compte de l'ADEME en juillet 2010 [25], ayant pour objectif d'évaluer le potentiel de recyclage de certains métaux rares, a permis d'établir la masse de platinoïdes par pot catalytique, en fonction de la motorisation et de la norme européenne (Tableau 10). La quantité de platinoïdes par pot catalytique est faible par rapport à la masse du véhicule, de l'ordre de quelques grammes. Toutefois, avec un cours avoisinant 1 200 US\$/Oz, 1 g de platine représente environ 30 €. Pour un véhicule Diesel répondant à la norme Euro 4, le coût du platine varie de 140 € à 260 € pour les cylindrées inférieures et supérieures à 2 L, respectivement. Avec le prix actuel du palladium, voisin de 790 US\$/Oz, 1 g de palladium représente environ 20 €. Dans le cas d'une substitution d'un tiers massique de platine par du palladium, le gain par pot catalytique représente 10 % du coût total en métaux précieux (entre 15 et 20 €, selon les cylindrées), soit 6,6 % de celui du pot catalytique.

**Tableau 10 : Masse de platinoïdes par pot catalytique, d'après [25].**

Norme	Véhicules essence					Véhicules Diesel	
	Cylindrée	g / véhicule				Cylindrée	g / véhicule Pt
		Pt	Pd	Rh	Total		
<b>Euro 1 (1993)</b>	< 1,4 L	0,95	0	0,19	1,14		
	1,4 - 2 L	1,71	0	0,33	2,04	< 2 L	
	> 2 L	2,76	0	0,57	3,33	> 2 L	
<b>Euro 2 (1996)</b>	< 1,4 L	0,29	1,14	0,19	1,62		
	1,4 - 2 L	0,38	2	0,29	2,67	< 2 L	1,43
	> 2 L	2,09	3,04	0,67	5,8	> 2 L	4,28
<b>Euro 3 (2001)</b>	< 1,4 L	0,1	2,47	0,29	2,86		
	1,4 - 2 L	0,48	2,76	0,29	3,53	< 2 L	4,09
	> 2 L	0,57	3,71	0,67	4,95	> 2 L	8,55
<b>Euro 4 (2006)</b>	< 1,4 L	0,57	0,95	0,29	1,81		
	1,4 - 2 L	0,67	2,85	0,48	4	< 2 L	4,75
	> 2 L	0,48	4,75	0,67	5,9	> 2 L	8,55

Platine et palladium sont couramment utilisés pour les motorisations Diesel (avec du rhodium en plus dans les catalyseurs trois voies essence). Étant donné le prix du platine, il n'est *a priori* utilisé dans l'industrie que lorsque c'est la seule solution pour un niveau de performances donné à atteindre. Cependant, les recherches de limitation des coûts ont permis de conduire à l'émergence de nouvelles technologies permettant de remplacer le platine à hauteur de 18 % massiques, par du palladium. C'est le cas des moteurs Diesel pour véhicules légers et petits utilitaires, où le palladium a pris une part du marché auparavant presque entièrement dévolue au platine. Le Tableau 11 présente l'évolution de la proportion de palladium dans les pots catalytiques entre 2007 et 2011[26].

**Tableau 11 : Evolution de la part du palladium dans les pots catalytiques, d'après [26].**

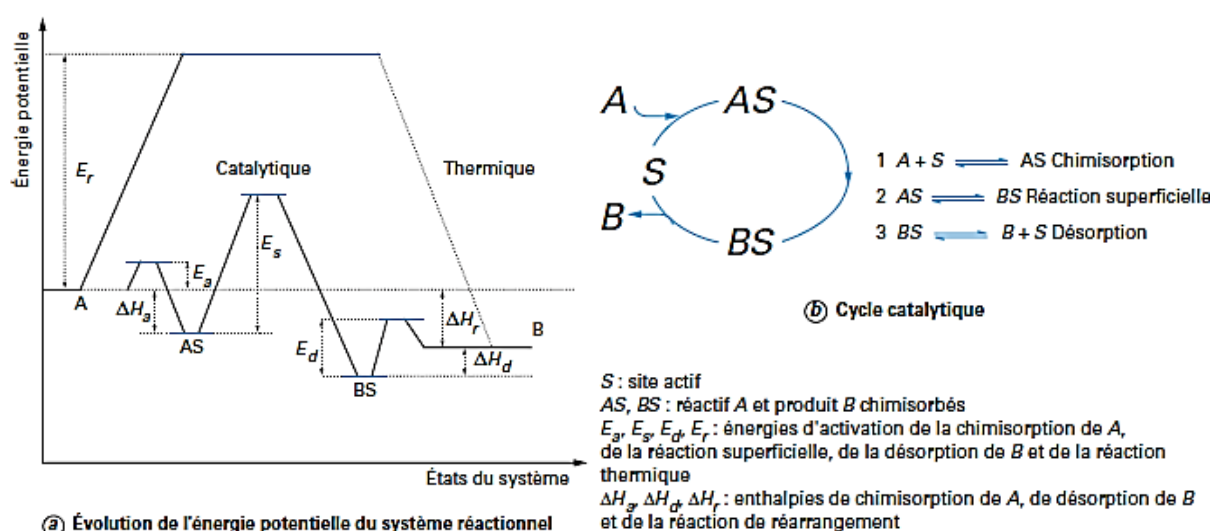
	Moteurs essence		Moteurs Diesel pour véhicules légers	
	Pd (%)	Pt, Rh (%)	Pd (%)	Pt (%)
<b>2007</b>	70	30	2	98
<b>2009</b>	80	20	5	95
<b>2011</b>	85	15	20	80

Si cette tendance se confirme, le coût des pots catalytiques devrait se stabiliser pour quelques années. L'autre alternative serait de diminuer les quantités globales de métaux précieux des formulations des catalyseurs en optimisant la stabilité de la phase active sous atmosphère hydrothermale.

## 1.2. La catalyse hétérogène pour la dépollution automobile

### 1.2.1. Généralités

La catalyse est le processus qui permet d'accélérer les réactions chimiques, c'est-à-dire d'abaisser les barrières d'énergie mises en jeu lors du déroulement d'une réaction chimique (Figure 7-a). Elle peut ainsi rendre possible des réactions permises par la thermodynamique mais cinétiquement défavorables dans les conditions de pression et de température du milieu expérimental.



**Figure 7 : Réaction de réarrangement  $A \rightleftharpoons B$  : a) évolution des énergies potentielles des états du système réactionnel et b) cycle catalytique hétérogène, d'après [27].**

Le catalyseur permet donc un nouveau chemin réactionnel au travers des cycles répétés et ininterrompus de trois étapes élémentaires décrites sur la Figure 7-b : (1) la combinaison catalyseur-

réactifs par adsorption chimique, (2) la transformation des réactifs A en produits B et (3) la régénération du catalyseur par désorption des produits B.

Le catalyseur ne figure pas dans l'équation bilan de la réaction qu'il accélère car il ne modifie pas ses caractéristiques thermodynamiques. Néanmoins, suivant les conditions opératoires, les réactifs peuvent subir plusieurs transformations thermodynamiques. En outre, le catalyseur n'augmente pas les cinétiques de toutes les réactions mais spécifiquement celle de l'une d'entre elles. Cet effet orienteur est appelé « sélectivité ». Enfin, sa durée de vie n'est pas illimitée. Il peut subir des altérations d'origine physique et/ou chimique, minimisant plus ou moins rapidement son effet accélérateur ou « activité ».

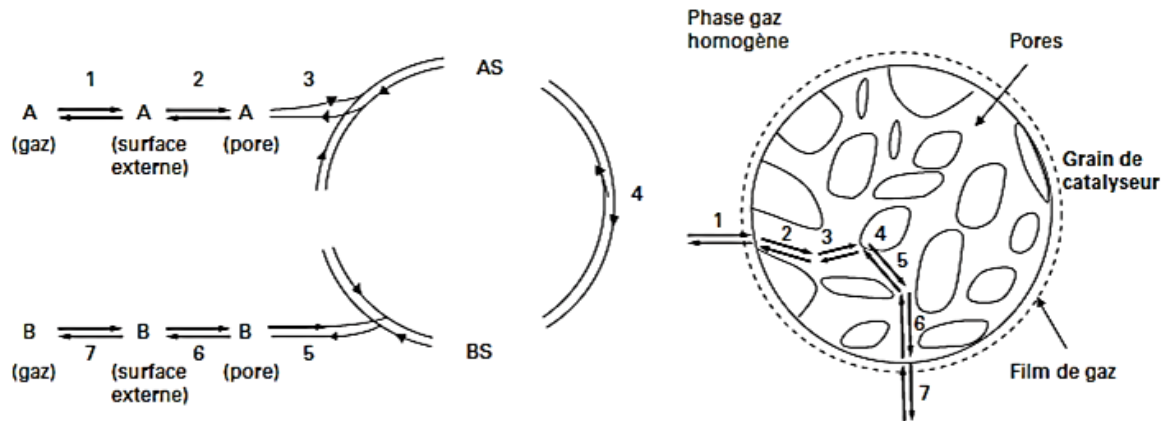
C'est le processus d'adsorption des réactifs qui va déterminer le mécanisme réactionnel suivi au cours du cycle catalytique. Il est à l'origine de la formation de liaisons physiques (physisorption) et chimiques (chimisorption) entre des espèces adsorbées et une surface adsorbante. Celles-ci sont contrôlées par la capacité des atomes de surface à augmenter leur nombre de coordination, c'est-à-dire à diminuer leur énergie libre de surface. La physisorption implique la condensation des molécules adsorbées à relativement basse température (-200 à 25 °C). En général, il s'agit de forces de Van der Waals nécessitant des énergies d'activation faibles ( $< 15\text{-}20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et mettant en place la formation de multicouches. La chimisorption, quant à elle, entraîne la formation de liaisons fortes, nécessitant une énergie d'activation élevée ( $> 50\text{-}300 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) à plus haute température (25 à 400 °C), et de monocouches [10].

En catalyse hétérogène, le catalyseur n'est pas soluble dans le milieu réactionnel, contrairement à la catalyse homogène. Il se présente généralement sous la forme d'un solide poreux et les réactifs sont des fluides à l'état liquide ou gazeux. Les catalyseurs hétérogènes peuvent être classés en deux grandes catégories [28] :

- les conducteurs électriques (métaux et semi-conducteurs), qui adsorbent énergétiquement les gaz simples, tels que  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}$ . Ils sont actifs dans les réactions redox et leur action catalytique est comparable à celle d'un réservoir d'électrons de surface qu'ils peuvent fournir ou retirer aux réactifs ;
- les isolants électriques (céramiques oxydes), qui catalysent des réactions telles que l'isomérisation, la déshydratation ou le craquage. Leur action catalytique est liée aux propriétés acido-basiques de leur surface.

La Figure 8 présente l'exemple d'un cycle catalytique hétérogène mettant en jeu la transformation d'un réactif A en un produit B (réaction de réarrangement) ainsi que les étapes de transport associées. Les étapes chimiques (3), (4) et (5), dépendant fortement de la température, sont les plus limitantes quand celle-ci est basse. A température élevée, les étapes diffusionnelles (1), (2), (6) et (7) deviennent limitantes car les cinétiques des réactions chimiques (3), (4) et (5) sont accélérées. Certaines d'entre elles sont tellement rapides qu'elles ont lieu à la surface extérieure du

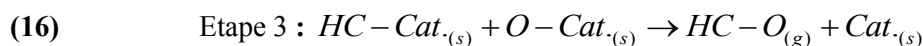
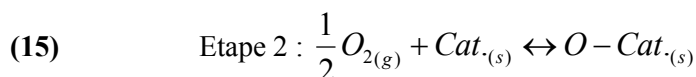
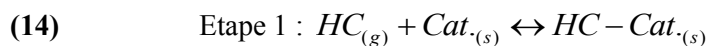
catalyseur solide et non pas à l'intérieur des pores, créant ainsi une couche limite de diffusion où se produisent des transferts de masse dépendant de la température.



**Figure 8 : Cycle catalytique hétérogène (à gauche) et étapes de transport de matière (à droite) : (1) diffusion du réactif A à travers la couche gazeuse limite à la surface extérieure du catalyseur, (2) diffusion de A dans les pores des particules du support, (3) chimisorption de A sur les sites actifs du catalyseur, (4) réaction superficielle pour la transformation des réactifs chimisorbés A en produits B, (5) désorption de B des sites actifs, (6) diffusion de B dans les pores jusqu'à la frontière de la particule et (7) diffusion de B à travers la couche gazeuse qui entoure la particule, d'après [27].**

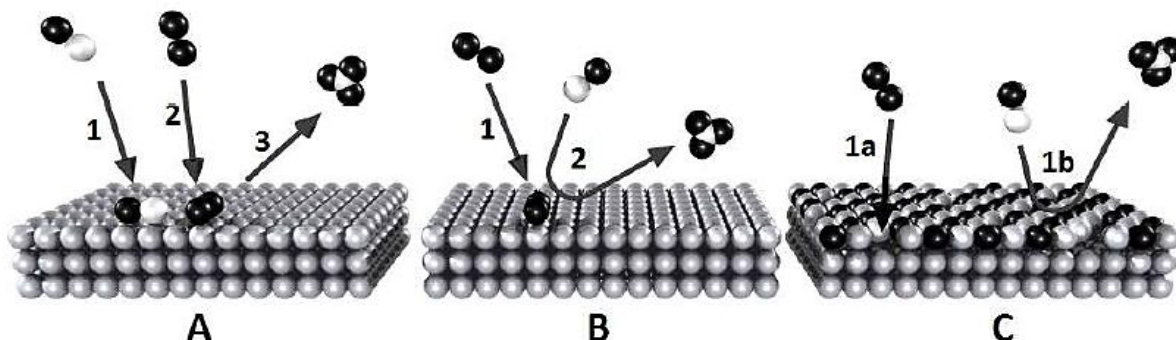
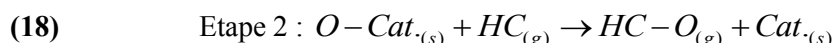
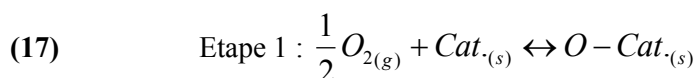
Pour le traitement des gaz d'échappement, le cycle catalytique est plus compliqué que celui décrit sur la Figure 8 (réaction mono-moléculaire). Il comporte plusieurs étapes de chimisorption et de désorption et fait intervenir plus d'un réactif et d'un produit. A titre d'exemple, la Figure 9 schématise les trois principaux mécanismes réactionnels dans le cas d'une réaction bi-moléculaire faisant intervenir des molécules de réactifs telles que HC et  $O_2$ .

Le cas A présenté sur la Figure 9 correspond au mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Il commence par la chimisorption des molécules de réactifs HC (équation (14)) et  $O_2$  (équation (15)). Puis, leur diffusion à la surface du catalyseur facilite leurs interactions (équation (16)).



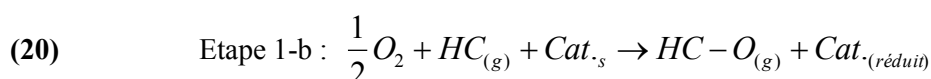
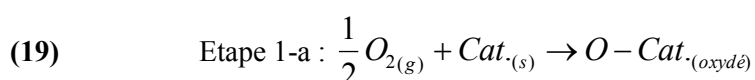
Le cas B de la Figure 9 correspond au mécanisme de type Eley-Rideal (E-R) qui met en jeu l'attaque d'une molécule d' $O_2$ , chimisorbée selon la réaction (17), par une molécule d'HC venant de la phase fluide, selon la réaction (18).



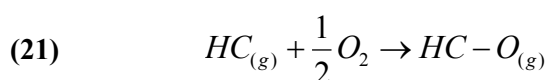


**Figure 9 : Les mécanismes réactionnels en catalyse hétérogène : A) Langmuir-Hinshelwood, B) Eley-Rideal et C) Mars-van-Krevelen [29].**

Le mécanisme C, proposé par Mars et van Krevelen [30], est propre aux réactions de type redox. Il met en jeu à la fois le support oxyde et la phase catalytique métallique. C'est le cas des catalyseurs bifonctionnels. L'étape 1-a de la Figure 9-C correspond à la chimisorption d'un des réactifs à la surface du catalyseur pouvant ainsi former un oxyde métallique, un carbure ou un sulfure (équation (19)). Dans l'étape 1-b de la Figure 9-C, l'autre réactif en provenance de la phase gazeuse réagit directement avec la molécule chimisorbée (équation (20)), de la même façon que dans le mécanisme d'Eley-Rideal.



Il s'agit essentiellement de réactions d'oxydation sélectives (ou ménagées) de composés organiques (HC, alcools, composés organiques volatils, etc.), ou inorganiques (SO<sub>2</sub>, NO, etc.). Cependant, elles se retrouvent en compétition avec l'oxydation totale des HC, qui est thermodynamiquement plus favorable. L'oxydation sélective des composés organiques nécessite la rupture d'une ou plusieurs liaisons C-H, alors que dans le cas de l'oxydation totale (équation (21)), il s'agit de ruptures de liaisons C-C.



## 1.2.2. Les propriétés d'un catalyseur supporté

### a. Les propriétés dynamiques

Les catalyseurs sont le plus généralement caractérisés par leurs propriétés dynamiques ou catalytiques que sont l'activité, la sélectivité et la stabilité. L'activité peut être définie par le nombre de cycles catalytiques parcourus par unité de temps, rapporté au nombre de sites actifs ou à l'espèce active, aussi appelé fréquence de rotation ou *TOF* (*Turnover Frequency*) [31]. Cette *TOF* est essentielle pour comprendre, comparer et optimiser l'activité des catalyseurs. Néanmoins, en catalyse hétérogène, sa détermination s'avère difficile, les sites actifs étant rarement identiques et leur concentration difficile à déterminer précisément. C'est pourquoi l'activité reste le plus souvent quantifiée par la vitesse de réaction, rapportée à l'unité de masse du catalyseur ( $\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ), ou parfois en termes de surface accessible ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  de métal ou de catalyseur). Elle est en général proportionnelle à la concentration en sites actifs disponibles à la surface du catalyseur, elle-même proportionnelle à la charge et à la dispersion de la phase active. La dispersion est définie comme la fraction exposée de la totalité des atomes ou molécules de la phase active. A charge constante en phase active, la dispersion augmente lorsque la taille des particules diminue. Généralement, l'activité des catalyseurs augmente avec l'état de dispersion des métaux bien qu'il existe une taille de particule optimale pour de bonnes performances d'oxydation [32]. De plus, l'état de dispersion de la phase active sur le support dépend de nombreux paramètres tels que le procédé de préparation, le type de support, les sels précurseurs de la phase active et les conditions des prétraitements (atmosphère, temps, température).

La sélectivité permet au catalyseur d'augmenter la vitesse à laquelle une réaction chimique approche l'équilibre en suivant le chemin le plus sélectif (Figure 7). Le but est de favoriser la formation du produit désiré par rapport aux produits secondaires. La sélectivité dépend de la nature, la forme, l'environnement et la distribution géométrique des sites actifs à la surface du catalyseur. Il est très rare que la transformation de réactifs A ne conduise qu'au(x) seul(s) produit(s) désiré(s) D. Des produits indésirables I sont généralement formés :

- par transformation des produits désirés :  $D \longleftrightarrow I$
- et/ou par transformation directe des réactifs :  $A \longleftrightarrow I$

La durée de vie des catalyseurs dépend de leur stabilité thermo-mécano-chimique, c'est-à-dire de leur capacité à rester intacts après le plus grand nombre possible de cycles. Leur désactivation provient principalement :

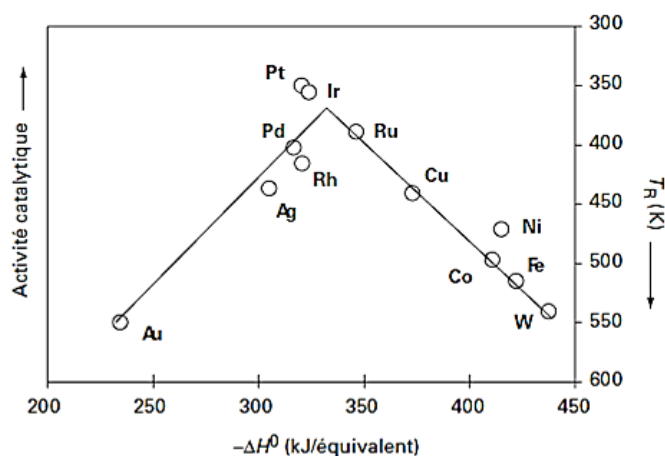
- de leur dégradation thermique (coalescence, frittage) ;
- de leur empoisonnement chimique (des sites métalliques par des composés soufrés, des sites acides par des bases, etc.) ;
- de leur encrassement par dépôt de suies.

La sélection d'un catalyseur pour une réaction donnée consiste donc à trouver un compromis entre les trois propriétés décrites ci-dessus, en privilégiant d'abord la sélectivité, puis l'activité, et enfin la stabilité. Dans le cadre de ces travaux, seules les dégradations thermiques seront considérées dans le § 1.2.3 (p.31), et plus particulièrement l'évaluation de la stabilité hydrothermale des catalyseurs (cf. Chapitre 4).

## b. Les propriétés des sites actifs

Sabatier énonça le principe suivant en 1911 : pour qu'un catalyseur soit efficace, les réactifs doivent adhérer de manière convenable à celui-ci [33]. En d'autres termes, si un réactif ne se lie pas au catalyseur, la réaction n'a pas lieu et s'il se lie trop fortement, il restera bloqué sur le catalyseur qui ne pourra être régénéré. Ce principe permet de prédire l'activité et d'optimiser les catalyseurs hétérogènes à partir de données physico-chimiques telles que la nature des sites actifs et les propriétés physico-chimiques des supports, mais aussi des procédés de prétraitement.

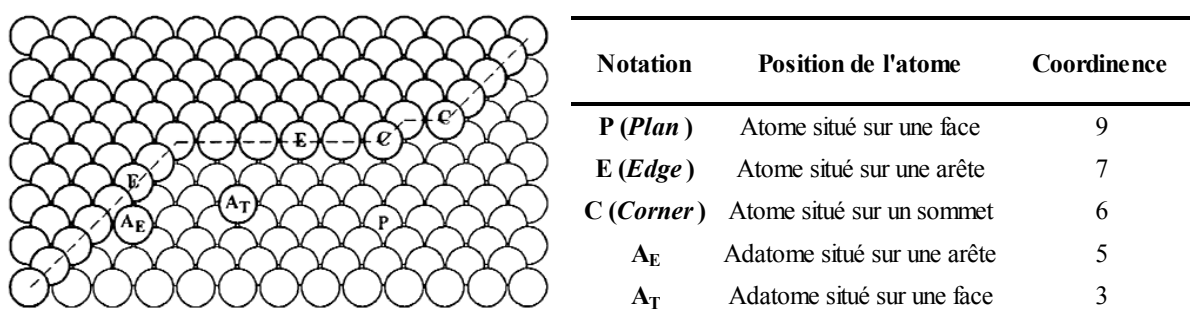
La courbe volcan associée à ce concept s'obtient en traçant l'évolution de l'enthalpie de formation des réactifs en fonction de l'activité catalytique et/ou de la température de réaction [34]. Dans l'exemple de la Figure 10, les catalyseurs optimaux pour la réaction de décomposition de l'acide formique sont Pt et Ir. En effet, ils présentent une activité catalytique maximale pour une température de réaction minimale. L'enthalpie de formation mise en jeu, environ 325 kJ/équivalent, dépend de la structure géométrique et électronique des atomes de surface des nanoparticules de la phase active.



**Figure 10 : Courbe volcan de la décomposition de l'acide formique catalysée par des métaux, d'après [35].**

La Figure 11 donne la variation du nombre de coordination atomique pour différents atomes à la surface d'un métal cristallisé présentant des imperfections. La chimisorption des réactifs, condition *sine qua non* pour qu'une transformation catalytique se produise, a lieu préférentiellement sur les sites de plus faible coordinence ( $A_T$  et  $A_E$ ), tout comme l'empoisonnement chimique. Lorsque ces sites sont saturés ou que la température augmente, les réactifs peuvent s'adsorber sur les sites de coordinence

plus élevée (P, E et C). De plus, les faces cristallines d'un même support catalytique peuvent réagir de différentes façons avec un même réactif. Les réactions requérant des sites spécifiques sont dites sensibles à la structure [36].



**Figure 11 : Modèle d'arrangement atomique sur une surface imparfaite présentant des atomes de différentes coordinnences, d'après [10].**

L'arrangement atomique est dépendant de la distribution géométrique des sites actifs, qui varie avec la nature, la teneur, la taille des cristallites et la dispersion de la phase active métallique, ainsi qu'avec la technique de préparation utilisée. La fraction des sites de faible coordinnence à la surface d'une cristallite augmentant lorsque son diamètre diminue, l'activité augmente avec la dispersion métallique. Il est donc préférable de maintenir le diamètre des particules de la phase active en-dessous de 10 nm [17, 18, 37, 38].

L'activité de la phase catalytique est aussi liée aux transferts d'électrons entre le support et la phase active, qui dépendent du nombre de trous dans la structure électronique externe des atomes du métal [39, 40]. Les séries des métaux de transition, dont les couches d se remplissent d'électrons avec le nombre atomique du métal, forment des liaisons covalentes de moins en moins fortes. En accord avec le principe de Sabatier, les métaux en fin de série (Ni, Pd, Pt) sont d'excellents catalyseurs d'oxydation car ils forment des liaisons métal-oxygène M-O moins fortes (Tableau 12).

**Tableau 12 : Classification périodique des métaux de transition, d'après [27].**

<b>3d</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>
<b>4d</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>
<b>5d</b>	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>

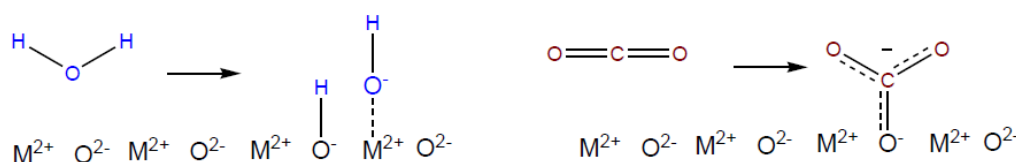
### c. Les propriétés du support

Les propriétés physiques du support de la phase active comprennent la surface spécifique, la taille et la densité des particules du support, ainsi que le volume, la forme, la taille moyenne et la distribution en taille des pores. Les propriétés chimiques regroupent l'acido-basicité (sites de Lewis), la composition chimique et la structure cristalline.

Les propriétés structurales des oxydes  $M_xO_y$  confèrent à la surface la propriété de sélectivité. Elles dépendent du couple redox  $M^{n+}/M^{(n-p)+}$ , de la longueur, de la force et de l'énergie des liaisons M-O, ainsi que de l'arrangement spatial des atomes en surface. Elles dépendent aussi des défauts anioniques (lacunes ou excès d'anions, en particulier  $O^{2-}$ ) et/ou cationiques (lacunes ou excès de cations). De plus, la configuration des sites exposés peut être très différente selon les plans cristallins exhibés en surface des microcristaux du support. La diversité des propriétés des liaisons M-O ainsi associées implique des réactivités catalytiques différentes envers un même réactif.

Suivant la configuration électronique de M dans le support  $M_xO_y$ , la nature des liaisons iono-covalentes M-O est plus ou moins ionique. En effet, le degré d'ionicité est fortement dépendant du cation  $M^{n+}$ , qui est un acide de Lewis plus ou moins fort par rapport à la base de Lewis  $O^{2-}$ . En général, les oxydes à liaison majoritairement ionique (pérovskites, spinelles et zéolithes) favorisent plutôt la dégradation par oxydation totale en oxydes de carbone ( $CO$ ,  $CO_2$ ). Les oxydes à liaisons majoritairement covalentes conduisent, quant à eux, à des produits d'oxydation sélective, en raison des défauts naturellement présents en surface et/ou dans le volume des cristallites. Dans les catalyseurs d'oxydation totale, les espèces électrophiles  $O^-$  et  $O^{2-}$  sont d'autant plus stables à la surface du support  $M_xO_y$  que les cations sont plus électropositifs (par exemple,  $Ce^{4+} > La^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ ).

Une autre propriété importante des catalyseurs à base d'oxydes métalliques est l'acido-basicité des sites de surface. Lorsque la surface des oxydes présente des ions métalliques à couche d'électrons incomplète, ceux-ci peuvent adsorber des molécules telles que l'eau ou le dioxyde de carbone par liaison covalente (Figure 12). La présence de ces adsorbats influence l'activité des solides mais le taux de recouvrement peut être modulé par des prétraitements thermiques.



**Figure 12 : Chimisorption de l'eau et du dioxyde de carbone à la surface de  $M_xO_y$ .**

Un réactif acide se désorbe plus facilement d'un catalyseur acide, de même que l'adsorption d'une molécule basique est plus forte sur un support acide. En catalyse hétérogène, les supports sont donc aussi choisis en fonction de leur acido-basicité. Les plus utilisés sont classés par ordre d'acidité décroissante de leurs sites protoniques (le Tableau 13).

**Tableau 13 : Classement de matériaux supports par ordre d'acidité décroissante, d'après [10].**

Matériau acide fort :	$AlCl_3 > \text{zéolithes}$
Matériau acide moyen :	$SiO_2-Al_2O_3 \approx \text{tamis moléculaires (MCM41, MCM48)}$
Matériau acido-basique :	$\gamma-Al_2O_3 > TiO_2 > ZrO_2 > \alpha-Al_2O_3$
Matériau basique :	$MgAl_2O_4 > SiO_2 > CaO > MgO$

### 1.2.3. Les principaux mécanismes de désactivation thermique

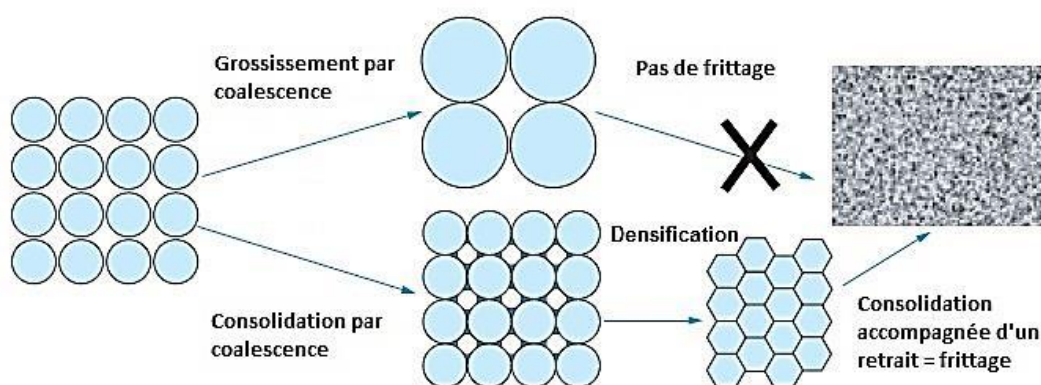
La connaissance des mécanismes de désactivation est nécessaire avant toute démarche de formulation d'une suspension catalytique. Les trois principaux facteurs de désactivation des catalyseurs supportés pour l'automobile sont : la température, l'empoisonnement chimique et l'encrassement par dépôt de suies. Comme précisé dans le § 1.2.2 (p.27), seules les dégradations dues aux conditions thermiques seront décrites. Ces altérations peuvent se produire à tous les stades de la vie des catalyseurs : (i) pendant les étapes de prétraitement thermique (calcination, réduction), (ii) au cours de la réaction qu'ils catalysent (points chauds dans les réactions très exothermiques) et (iii) au cours de la régénération par combustion des suies. Il existe trois principaux modes de désactivation [41] :

- 1 - La perte de surface active par frittage des cristallites du support et coalescence de la phase active ;
- 2 - Les transformations chimiques des phases actives en phases inactives par réaction du catalyseur avec la phase fluide (gaz) ou solide (support) ;
- 3 - La perte de matière catalytique par formation de composés volatils par réaction avec la phase fluide [42, 43].

Ces trois modes de désactivation ont généralement lieu à des températures supérieures à 600 °C et les deux premiers sont largement favorisés par la présence de vapeur d'eau [44]. Le second mode de désactivation concerne plus particulièrement des réactions solide-solide ou solide-gaz. Quant au troisième, il correspond à la formation plutôt rare de vapeurs de métaux. Cette dernière accélère le frittage du support en formant des hydroxyles mobiles à la surface qui se volatilisent ensuite à des températures plus élevées. De plus, la vapeur d'eau peut s'adsorber sur des sites actifs qui deviennent alors inactifs (formation de  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  par exemple) [45-49].

La perte de surface active représente le mode de désactivation le plus sévère. En effet, les nanoparticules qui constituent la phase active sont thermodynamiquement instables puisque dès qu'elles acquièrent suffisamment d'énergie pour franchir les barrières énergétiques de diffusion, elles ont tendance à coalescer et par conséquent à rentrer en interaction plus ou moins forte avec le support. Au cours de traitements thermiques, le support peut également subir des transformations telles que le retrait linéaire, la diminution de la porosité ouverte et/ou fermée, et éventuellement une chute de la surface spécifique du matériau. La perte de surface active peut avoir deux origines (Figure 13) :

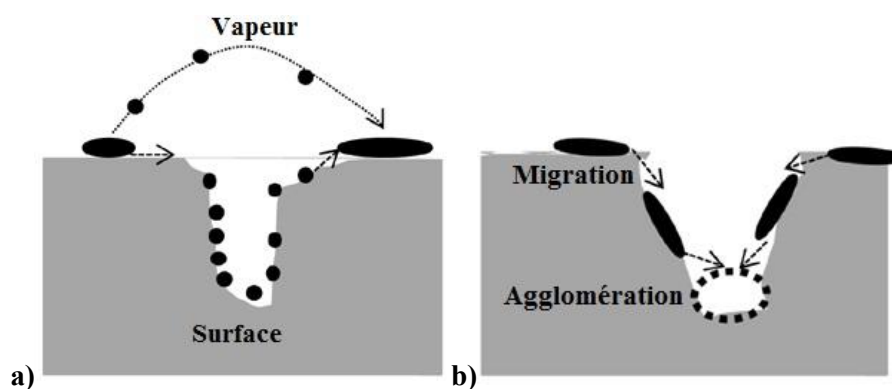
- un grossissement des grains à distance par mûrissement d'Ostwald (*OR* pour *Ostwald Ripening*) ou par migration et coalescence de particules (*PMC* pour *Particles Migration and Coalescence*) ;
- un frittage entre les grains, c'est-à-dire une consolidation par *PMC* suivie d'une densification accompagnée d'un retrait.



**Figure 13 : Les différentes évolutions morphologiques d'un système dispersé sous l'effet de la température, d'après [50].**

#### **a. La perte de surface active par coalescence**

En général, les processus de coalescence sont cinétiquement accrus au-dessus de 600 °C et quasiment irréversibles [17]. La température, l'atmosphère, la teneur en métal, la dispersion de la phase active métallique, la nature de certains précurseurs utilisés lors de la synthèse du catalyseur, la présence d'impuretés, ainsi que la surface spécifique et la microstructure du support, sont les principaux paramètres affectant les cinétiques de coalescence. Deux principaux mécanismes sont à l'origine de la coalescence des particules actives, la migration atomique *OR* (Figure 14-a) et la migration de particules *PMC* (Figure 14-b).



**Figure 14 : Mécanismes de coalescence, a) par *OR* et b) par *PMC*, d'après [51].**

Au cours de l'*OR*, les particules métalliques sont supposées immobiles et coalescent grâce à la diffusion d'atomes en provenance des petites particules vers les plus volumineuses. La force motrice à l'origine de l'*OR* résulte du potentiel chimique plus élevé des atomes de métal dans les petites particules métalliques. La probabilité qu'un atome à la surface d'une petite particule se détache est plus grande que sur une grosse particule, de même que pour tout atome ayant un nombre de coordination faible (atome sur les arêtes, les marches ou aux sommets) [52]. La concentration de ce type d'atomes étant plus importante en surface des petites particules qu'en surface des grosses, le

gradient de concentrations qui en résulte, génère la disparition des petites particules au profit des grosses.

Au cours du procédé de *PMC*, des cristaux entiers peuvent se déplacer à la surface du support catalytique pour prendre part à des collisions suivies d'une coalescence similaire à celle ayant lieu en voie liquide [102]. Ce mécanisme a lieu en raison de la fluctuation de leur forme qui conduit à un déplacement aléatoire de leur centre de masse. A mesure que la température augmente, cette fluctuation est induite, dans un premier temps par la migration des atomes et des lacunes sur la surface de la particule, puis par la migration des lacunes et des atomes dans le volume de celle-ci. La dépendance en température du coefficient de diffusion  $D$  d'une particule, en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ , s'exprime suivant l'équation (22) :

$$(22) \quad D = \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) N^{-\Gamma}$$

Où  $E_a$  est l'énergie d'activation en J,  $k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température en K,  $N$  le nombre d'atomes de la particule, et  $\Gamma$  une constante adimensionnelle liée au mécanisme à l'origine de la diffusion. Quel que soit ce dernier, le coefficient de diffusion est d'autant plus important que le nombre d'atomes contenus dans la particule est faible.

A partir d'une certaine température, l'agitation thermique des atomes constituant les réseaux cristallins permet à de la matière de diffuser par sauts successifs à travers la maille cristalline. En catalyse hétérogène, deux températures seuils sont considérées pour évaluer les mécanismes de coalescence de la phase active métallique, celle de Hüttig, notée  $T_H$ , et celle de Tamman, notée  $T_T$  (Tableau 14). Elles sont reliées à la température de fusion  $T_F$  du métal considéré par des relations semi-empiriques (avec  $T_H$ ,  $T_T$  et  $T_F$  en K) [41] :

$$(23) \quad T_H = 0,3T_F$$

$$(24) \quad T_T = 0,5T_F$$

Les atomes en surface d'une particule puis ceux de son volume deviennent mobiles à mesure que les températures de Hüttig puis de Tamman sont atteintes, respectivement. Au-dessus de cette dernière, la particule entière peut diffuser. En réalité, la température à laquelle une particule solide devient mobile dépend de sa taille, sa texture et sa cristallinité. Dans le cas de particules de très petite taille ( $< 5 \text{ nm}$ ), leur diffusion peut être activée à des températures inférieures à la température de Tamman.



**Tableau 14 : Températures de Tamman et de Hüttig des composés à base de Pt, Pd et Rh, d'après [41].**

Composé	$T_{\text{Fusion}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{Tamman}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{Hüttig}} (^{\circ}\text{C})$
<b>Pt</b>	1755	741	335
<b>PtO</b>	550*	139	-26
<b>PtO<sub>2</sub></b>	450*	89	-56
<b>Pd</b>	1555	641	275
<b>PdO</b>	750*	239	34
<b>Rh</b>	1985	856	404
<b>Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1100*	414	139

\* Températures de décomposition

D'après des travaux récents basés sur l'utilisation d'un microscope électronique en transmission de très haute résolution, les deux mécanismes d'*OR* et de *PMC* peuvent coexister au cours d'une réaction catalytique [53]. Des teneurs élevées en métaux précieux et de faibles interactions entre le métal et le support favoriseraient le procédé de *PMC*, alors que des barrières de diffusion atomique élevées inhiberaient le mécanisme d'*OR*.

### **b. La formation d'espèces inactives par transformation chimique**

Les interactions ayant lieu à l'interface métal-support sont responsables de la formation d'espèces inactives pour les réactions catalysées. A l'origine, le terme d'« interaction métal-support » (*MSI* pour *Metal-Support Interaction*) a été introduit pour décrire les changements radicaux des propriétés de chimisorption des métaux du groupe VIII supportés sur des oxydes métalliques avant et après une réduction sous flux d'hydrogène à température élevée [54, 55]. La définition a été étendue plus tard à tous les types d'interaction pouvant exister entre un métal et son support catalytique [56]. A l'heure actuelle, de nombreux travaux de recherche portent sur l'impact des paramètres suivants sur ces *MSI* : la forme des particules supportées, leur type d'ancrage, la présence d'interfaces et les transferts d'électrons [53].

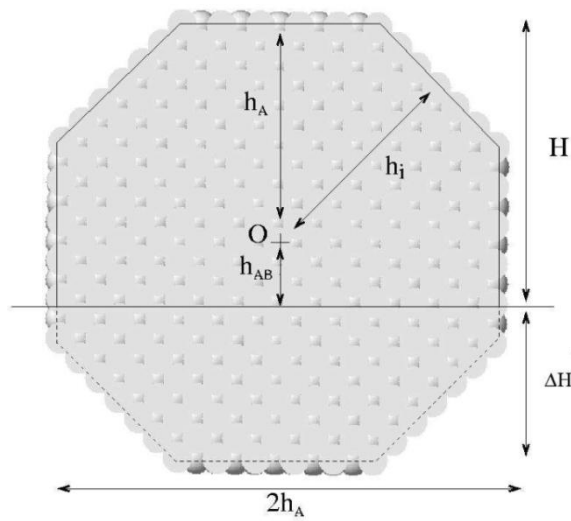
La forme des nanoparticules supportées est décrite par la construction de Wulff-Kaischew, inspirée de la loi de Young-Dupré pour une goutte sur un support où l'angle de mouillage est relié aux énergies de surface des deux éléments et à l'énergie de leur interface [57]. Dans le cas d'un cristal, l'angle de mouillage n'est plus défini en fonction des énergies de surface puisque le cristal présente des facettes orientées selon la cristallographie du matériau. C'est alors la troncature de la particule sur le substrat, par rapport à sa forme d'équilibre de Wulff (reliant les distances au centre aux énergies des facettes comme indiqué sur la Figure 15), qui permet de relier la géométrie du système aux énergies mises en jeu selon l'équation (25) :

$$(25) \quad \frac{\gamma_i}{h_i} = \frac{\gamma_A - \beta}{h_{AB}} = \frac{2\gamma_A - \beta}{H}$$

Où  $\gamma_i$  et  $\gamma_A$  sont les énergies de surface des facettes  $i$  et  $A$  en  $\text{J.m}^{-2}$ ,  $h_i$  la distance de la facette  $i$  au centre de la particule,  $h_{AB}$  la distance du centre de la particule au substrat,  $H$  la hauteur émergée de la particule et  $\beta$  l'énergie d'adhésion définie selon la formule de Dupré décrite par l'équation (26) :

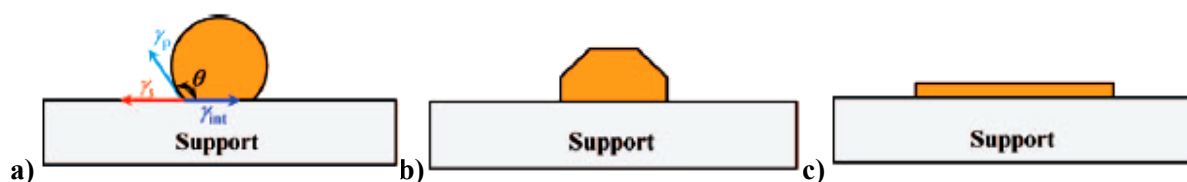
$$(26) \quad \beta = \gamma_P + \gamma_S - \gamma_{PS}$$

Où  $\gamma_P$  et  $\gamma_S$  sont les énergies de surface de la particule métallique et du substrat, respectivement et  $\gamma_{PS}$  l'énergie d'interface.



**Figure 15 : Représentation schématique de la forme d'équilibre d'une particule supportée selon la construction de Wulff-Kaischew, centrée au point "O", avec les distances au centre  $h_i$ ,  $h_A$  et  $h_{AB}$  pour la facette  $i$ , la facette  $A$  et le substrat, respectivement ;  $H$  et  $\Delta H$  représentent les hauteurs émergée et enterrée, d'après [58].**

Par conséquent, pour une faible énergie de surface de la particule, l'énergie d'interface entre le métal et le support est faible, et donc la forme de la particule est peu affectée par le support et se rapproche de celle d'une goutte d'eau ou d'une particule en 3D (Figure 16-a). G. Wulff a montré qu'il existe une géométrie dont les faces ont des directions fixées et qui minimise l'énergie de surface pour un volume donné : c'est la forme de Wulff ou polyèdre de Wulff, qui correspond à la morphologie la plus stable d'un nanocristal. A titre d'exemple, pour une structure cubique face centrée et des  $\gamma_{\text{particule}}$  intermédiaires, la forme de Wulff est l'octaèdre tronqué, polyèdre formé de 6 carrés et huit hexagones, présentée sur la Figure 16-b. Lorsque que l'énergie de cohésion est supérieure à  $2 \gamma_{\text{particule}}$ , alors la particule mouille complètement le support et peut être qualifiée de particule 2D (Figure 16-c). Les paramètres influençant les tensions de surface sont essentiellement la morphologie et la stœchiométrie dans le cas d'un support polycristallin, mais aussi le procédé de traitement thermique.



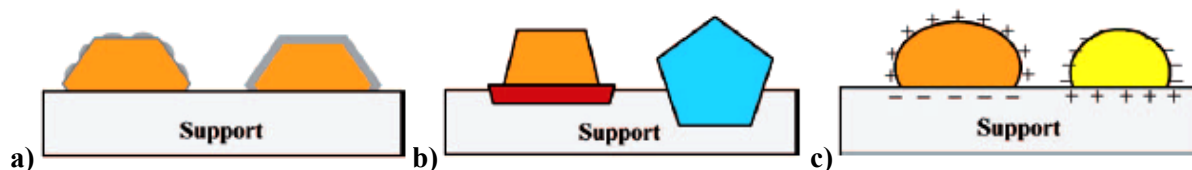
**Figure 16 : Schéma de la forme d'une nanoparticule à la surface d'un support présentant des *MSI* a) faibles (particule 3D), b) intermédiaires (polyèdre de Wulff) et c) fortes (particule 2D), d'après [53].**

Il est également possible d'ancrer les particules sur le support, grâce à des barrières physiques comme des pores ou des marches atomiques (Figure 17-a) [42], des vides, des défauts ou des impuretés du support (Figure 17-b) [22], et par épitaxie (Figure 17-c) [59].



**Figure 17 : Schéma de particules de la phase active ancrées a) par une barrière physique, b) par la présence de défauts et d'impuretés et c) par épitaxie, d'après [53].**

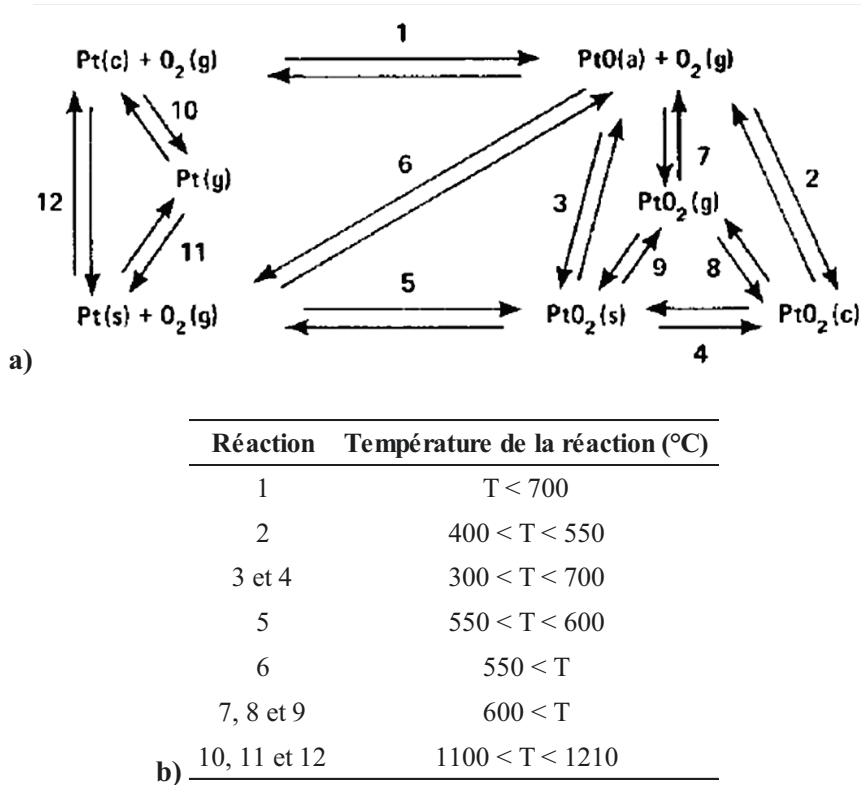
En outre, les *MSI* peuvent être à l'origine de la dégradation des propriétés catalytiques par formation d'agglomérats de particules métalliques, d'interphases et de composés interfaciaux inertes (réactions solide-solide) (Figure 18-a) [60, 61], ou encore par décoration et/ou encapsulation des particules métalliques par le support ou ses dérivés (Figure 18-b) [62, 63]. Des transferts d'électrons entre le support et la phase active métallique peuvent également influencer toutes les étapes élémentaires du cycle catalytique hétérogène (adsorption, rupture d'une liaison ou recombinaison, diffusion et désorption) et ainsi modifier les vitesses de certaines réactions catalytiques (Figure 18-c) [64-66].



**Figure 18 : Schéma de phases inactives formées a) par encapsulation partielle ou totale de la phase active par le support, b) par formation d'interphases et de composants interfaciaux et c) par transferts d'électrons de la phase active vers le support et du support vers la phase active, d'après [53].**

### c. La perte de matière catalytique par volatilisation

Les mécanismes et cinétiques de désactivation par perte de métal actif sont peu expliqués dans la littérature [2]. Sous certaines conditions de température et de pression, des composés volatils de la phase active peuvent se former et être transportés par la phase gazeuse et ainsi perdus. Les réactions possibles de transformation du platine supporté sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à la pression atmosphérique sont présentées sur la Figure 19-a. Le platine peut se présenter sous plusieurs phases telles que : (c) la phase cristalline, (g) la phase gazeuse, (a) à l'état adsorbé et (s) sous forme d'atomes isolés ou de molécules.



**Figure 19 : a) Réactions du platine en présence d'oxygène et b) températures associées, d'après [67, 68].**

L'adsorption d'oxygène à la surface du platine a généralement lieu à température ambiante mais peut également se produire jusqu'à  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (réaction 1, Figure 19). En-dessous de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , le transport de Pt se produit selon les réactions 2, 3 et 4 de la Figure 19 pour former  $\text{PtO}_2\text{ (c)}$  ou  $\text{PtO}_2\text{ (s)}$ , et ce mécanisme est favorisé par la dispersion du platine. Pour des températures supérieures à  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , le transport de Pt se produit selon les réactions 3, 5, 6, 7 et 9 de la Figure 19 dont il résulte une diminution de la dispersion du Pt par coalescence. Les réactions 10, 11 et 12 de la Figure 19 ont lieu pour des températures supérieures à  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  sur la gamme de pressions partielles d'oxygène présentée sur la Figure 20-a. Ces réactions conduisent à la vaporisation du Pt, qui peut être transporté par les effluents gazeux, voire perdu pour la réaction catalytique.

Quant au palladium, sa pression de vaporisation est atteinte à la pression atmosphérique, à partir de 1 100 °C également (Figure 20-b). La perte de matière catalytique par vaporisation de la phase active n'est par conséquent pas rencontrée dans les catalyseurs d'oxydation Diesel, mais davantage dans les convertisseurs pour motorisation essence où les températures de fonctionnement peuvent facilement atteindre 1 100 °C [69].

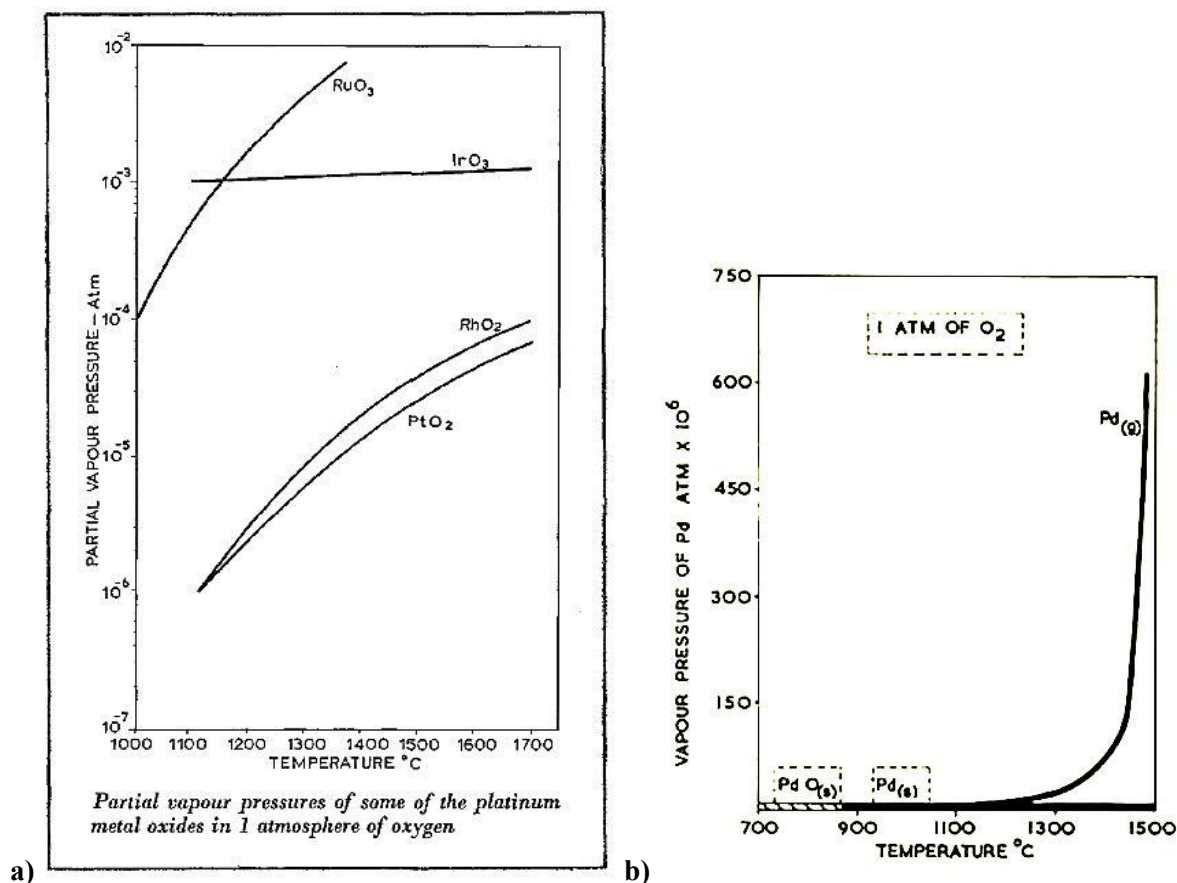


Figure 20 : Evolution de la pression partielle a) du platine et b) du palladium sous atmosphère oxydante à la pression atmosphérique [70, 71].

### 1.3. Optimisation d'un catalyseur d'oxydation Diesel

La majorité des catalyseurs d'oxydation Diesel (DOC pour *Diesel Oxidation Catalyst*) étudiés dans la littérature sont supportés sur alumine. C'est pourquoi l'étude bibliographique portera essentiellement sur ce type de catalyseurs.

#### 1.3.1. Les réactions catalysées et les mécanismes réactionnels associés

Les mécanismes réactionnels associés aux réactions catalysées dans les applications de dépollution automobile ne peuvent pas être tous décrits suivant un seul et même modèle du fait de la variété des conditions de fonctionnement [72]. La plupart des mécanismes proposés sont simplifiés.

En effet, malgré de nombreuses évidences de la multiplicité des états d'équilibre et d'oscillation entre les états réduits et oxydés, un certain nombre de modèles utilisent les lois de conversion du mécanisme de L-H qui ne tient pas compte des processus associés à chaque surface et ne peut prédire un comportement de type oscillatoire [73].

Les réactions d'oxydation qui ont lieu dans un *DOC* sont directement dépendantes des interactions entre l'oxygène, la surface du catalyseur et les réactifs.  $O_2$  s'adsorbe et se dissocie très rapidement dès les basses températures (-173 à -123 °C) [74, 75] mais il se désorbe à plus haute température (446 à 527 °C) [75, 76], de telle sorte que la désorption d'oxygène est très limitée sur la plage de fonctionnement du *DOC* (150 à 450 °C).

#### **a. L'oxydation du CO**

Contrairement au cas de l'oxygène, l'adsorption et la désorption du CO se font de façon mono-moléculaire, avec la désorption ayant généralement lieu entre 150 et 350 °C [18, 73]. L'irréversible adsorption de l'oxygène empêche l'adsorption du CO sur une surface totalement oxygénée. De plus, pour atteindre des taux de conversion élevés du CO en  $CO_2$ , la température du catalyseur doit être suffisamment élevée pour désorber les CO de surface [77-80].  $O_2$  favorise la réaction d'oxydation du CO pour des températures allant de 225 à 425 °C, alors qu'elle est limitée par le transport des réactifs à la surface du support pour des températures situées entre 475 et 775 °C [81, 82].

L'oxydation du CO sur  $Pt/Al_2O_3$  suit le mécanisme de L-H, présenté dans le § 1.2.1 (p.23), et la probabilité qu'une molécule du CO adsorbée soit adjacente à une molécule d' $O_2$ , représente l'étape limitante [77, 83, 84]. Sur  $Pd/Al_2O_3$ , le mécanisme est identique bien que l'étape limitante semble être la désorption du CO pour des concentrations élevées de ce dernier [85]. Néanmoins, ce mécanisme est favorisé pour des températures comprises entre 370 et 425 °C car la désorption du CO est alors facilitée [81, 82].

#### **b. L'oxydation des HC**

Dans les *DOC*, l'oxydation des hydrocarbures imbrûlés est réalisée en excès d'air. Sous atmosphère oxydante, il se trouve que le Pt est plus actif que le Pd dans l'oxydation des alcanes lourds et des oléfines, mais moins actif que le Pd dans l'oxydation du méthane, bien que sous atmosphère réductrice, le Pt redevienne plus actif [45].

Par ailleurs, l'utilisation de matériaux zéolitiques dans la composition du support permet d'améliorer les conversions catalytiques des HC à basse température par adsorption des hydrocarbures lourds et leur relargage à une température suffisamment élevée pour permettre leur oxydation [32, 86].

Plusieurs types d'hydrocarbures sont à traiter tels que des alcanes, des alcènes et des aromatiques [87]. Chaque composé et chaque mélange réactionnel présentent des cinétiques de conversion différentes. Par exemple, plus la chaîne carbonée d'un hydrocarbure est longue, plus la cinétique d'oxydation est lente, car de plus en plus de sites adjacents sont nécessaires pour assurer l'adsorption des atomes de carbone [88]. Sur un catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la capacité des alcanes à s'adsorber à la surface de Pt diminue avec le nombre d'atomes de carbones, alors que celle des alcènes est indépendante de ce dernier [87]. En outre, les alcènes légers sont plus réactifs que les alcanes légers et inversement pour les hydrocarbures lourds. Les alcènes ramifiés sont plus réactifs que les alcènes à chaîne droite, et inversement pour les alcanes. L'oxydation des alkylbenzènes diminue lorsque la longueur du groupe alkyl diminue : l'éthylbenzène et le toluène sont moins réactifs que le benzène. Enfin, la réactivité des hydrocarbures aromatiques suit l'ordre suivant : décaline ( $T_{50} \sim 205\text{ °C}$ ) > tétraline ( $T_{50} \sim 230\text{ °C}$ ) > naphtalène ( $T_{50} \sim 240\text{ °C}$ ).

La plupart des publications portant sur les cinétiques d'oxydation des HC étudient un seul réactif à la fois, et souvent dans de faibles concentrations [89-91]. Cependant, en pratique, les espèces carbonées sont en présence d'autres réactifs générant de multiples inhibitions de leur oxydation. Lorsqu'il n'y a pas de CO dans les gaz émis, l'oxydation des HC se fait à plus basse température sur des catalyseurs Pt que Pd et Rh. En présence de mélanges d'hydrocarbures, les catalyseurs Pt, Pd et Rh sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent le même ordre d'activité d'oxydation : alcanes lourds et alcènes ( $T_{50} \sim 160\text{--}175\text{ °C}$ ) > benzène ( $T_{50} \sim 191\text{ °C}$ ) > toluène ( $T_{50} \sim 216\text{ °C}$ ) > alcanes légers ( $T_{50}\text{ CH}_4 \sim 515\text{ °C}$ ) [87]. Lorsque du CO est ajouté, le même ordre d'oxydation est constaté, mais les températures de conversion sont supérieures pour Pd et plus particulièrement Pt, du fait de la nécessité de désorber le CO des sites vacants pour permettre l'adsorption des HC et de O<sub>2</sub>.

L'oxydation du méthane est généralement considérée à part des autres hydrocarbures. Pour des conditions applicables au *DOC*, la cinétique d'oxydation du méthane a été décrite comme étant du premier ordre et dépendante de la capacité des catalyseurs à adsorber l'oxygène préalablement à celle-ci [92]. L'oxydation du méthane est dite sensible à la structure du catalyseur, tant sur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [93], que sur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [94, 95]. Ceci s'explique par l'affinité plus ou moins grande de l'oxygène avec les particules de Pt<sup>0</sup> et de PdO suivant leur taille et leur structure. Généralement, l'oxygène est lié plus faiblement aux oxydes de Pt et de Pd qu'aux métaux, et plus fortement aux petites particules qu'aux grosses. C'est pourquoi les grosses particules de PdO auront tendance à échanger plus facilement leurs atomes d'oxygène avec les petites molécules de méthane.

Comme pour le CO, la conversion complète des HC tend à suivre un mécanisme de L-H à double sites entre le O<sub>2</sub> adsorbé et les HC, et pour lequel le ratio surface de réaction / densité de sites actifs est le facteur limitant [82, 96]. Pour des températures inférieures aux températures de conversion, l'adsorption des HC est supérieure à celle de l'oxygène, limitant ainsi la quantité de ce dernier pouvant participer à la réaction [82]. Pour certains hydrocarbures, le modèle de L-H est en

adéquation avec les résultats expérimentaux [90]. Pour d'autres, tels que les aromatiques, un mécanisme non compétitif, basé sur celui de E-R, similaire au mécanisme de Mars-van-Krevelen, présenté dans le § 1.2.1. (p.23), suggère que chacun des HC réduit le support du catalyseur jusqu'à un certain point [90].

### c. Le traitement des NO<sub>x</sub>

L'oxydation du NO, réalisée par les métaux, représente une étape secondaire clé pour assurer le bon fonctionnement des systèmes catalytiques situés en aval du *DOC*. Bien qu'il soit thermodynamiquement instable, NO n'est pas capable de se dissocier en  $\frac{1}{2}$  O<sub>2</sub> et  $\frac{1}{2}$  N<sub>2</sub> parce que les métaux précieux ont une affinité élevée avec l'oxygène, empêchant l'adsorption de NO [97]. La réaction d'oxydation du NO étant exothermique, elle est par conséquent cinétiquement contrôlée à basse température (< 350 °C) et thermodynamiquement contrôlée pour des températures plus élevées [98, 99].

L'oxydation de NO est généralement plus faible tant que les conversions du CO et HC ne sont pas complètement achevées [100, 101]. Ces effets ont été attribués à deux mécanismes possibles. Le premier correspond à la compétition entre les réactifs pour les sites d'oxydation [102, 103]. NO s'oxyde à la surface du Pt en NO<sub>2</sub>, qui diffuse à la surface du support et réagit ensuite avec les HC adsorbés sur le support [102]. Le deuxième mécanisme correspond à la réduction à basse température de NO<sub>2</sub> en NO en présence de réducteurs tels que le CO et les HC, avec l'oxydation de NO ne redémarrant qu'une fois tous les réducteurs consommés [100, 101]. Les réactions d'oxydation du CO et des HC ont lieu dès l'entrée des gaz dans le catalyseur, puis les réactifs non traités directement réagissent plus loin dans le catalyseur pour réduire NO<sub>2</sub> en NO. Le volume du catalyseur dans lequel l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> peut avoir lieu est donc limité. L'augmentation de la VVH et de la concentration en HC diminue également les performances en oxydation de NO [101].

De manière générale, des teneurs élevées en *PGM* augmentent les performances catalytiques en oxydation de NO dans la gamme de températures où cette réaction peut avoir lieu (150 à 450 °C) [97, 103, 104]. Toutefois, il a également été démontré que la *TOF* n'est pas directement dépendante de la teneur en métaux précieux [103]. Ceci peut être attribué au prétraitement subi, tant pour des catalyseurs frais que pour des catalyseurs thermiquement désactivés [104].

Sur un catalyseur monométallique Pd, l'oxydation du NO a lieu sur les sites PdO à la même vitesse que l'échange d'oxygène isotopique à la surface du catalyseur, indiquant que l'oxydation de NO est liée à la mobilité de l'oxygène [105]. La cinétique d'oxydation de NO augmente avec la taille des *clusters* de PdO, car ceux de plus petite taille présentent moins de sites vacants et une mobilité plus faible de l'oxygène à leur surface du fait d'énergies de liaison plus élevées. Sur un catalyseur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les sites de PdO sont thermodynamiquement plus stables et plus actifs que les sites Pd<sup>0</sup>.



L'oxydation de NO peut être inhibée par la présence de NO<sub>2</sub> sur des sites PdO car ils réduisent le nombre de sites vacants, et par conséquent la mobilité des atomes d'oxygène de surface diminue [105].

La réduction des NO<sub>x</sub> par le CO et les HC n'est pas cinétiquement favorisée en milieu pauvre [32]. L'évaluation de l'oxydation de NO est par ailleurs compliquée lorsque NO<sub>2</sub> en sortie de moteur est réduit en NO par d'autres réducteurs tels que les HC et le CO [100]. De plus, la diminution de NO<sub>2</sub> en sortie de *DOC* peut limiter la capacité de régénération passive du FAP. Au contraire, pour des températures plus élevées, NO<sub>2</sub> peut passer au travers du *DOC* sans subir de transformation car l'oxygène alors plus abondant réagit prioritairement avec les HC. La réduction instantanée des NO<sub>2</sub> en NO, ainsi que la faible influence de la VVH sur cette réaction, indiquent qu'elle a lieu à l'entrée du *DOC*, alors que l'oxydation prend place sur toute la longueur du catalyseur [100].

### 1.3.2. Les principales phases actives des *DOC*

#### a. Les catalyseurs monométalliques au platine

De manière générale, le platine présente une meilleure mobilité des atomes d'oxygène à sa surface [106], et par conséquent une activité d'oxydation plus importante que Pd et Rh [88]. C'est sous sa forme métallique qu'il est le plus efficace en termes de chimisorption d'oxygène pour les réactions d'oxydation [73]. En effet, lorsqu'il est exposé à O<sub>2</sub> ou NO<sub>2</sub>, ses performances en oxydation du CO, des HC et de NO diminuent fortement du fait de la formation d'oxydes de Pt. Le mécanisme de formation de tels oxydes est mal défini, car les atomes d'oxygène y contribuant peuvent provenir aussi bien du support que de la phase gazeuse, bien que la première hypothèse soit la plus généralement admise [107].

Lorsque le CO, les HC et O<sub>2</sub> recouvrent la surface du platine, l'oxydation des réactifs a lieu à l'équilibre suivant un modèle oscillatoire, correspondant au cycle d'oxydation-réduction de Pt qui dépend des conditions de la réaction et du traitement thermique du catalyseur [73, 108]. Les surfaces oxydées (PtO<sub>x</sub>), peu voire non réactives, se forment en milieu pauvre diminuant la vitesse d'oxydation du CO et des HC jusqu'à une limite d'oxydation de la surface des particules de Pt [107]. L'activité augmente à nouveau lorsque les réactifs réagissent avec les oxydes de Pt pour les réduire et ce processus se poursuit jusqu'à un degré seuil d'oxydation car les oxydes ne sont jamais complètement réduits [108]. Dans le même temps, le CO et les HC chimisorbés réagissent avec l'oxygène chimisorbé ou présent à la surface.

L'hystérèse d'ignition-extinction de l'oxydation du CO a lieu lorsque le système est en dehors de son état d'équilibre, typiquement lors d'un changement de la température d'entrée ou de la concentration des réactifs. Un cycle d'oxydation-réduction de Pt, similaire à celui décrit précédemment lors de l'oxydation du CO et des HC en régime permanent, a lieu. Pour expliquer cette

hystérèse, des étapes d'oxydation et de réduction du Pt doivent être ajoutées aux trois étapes clés du mécanisme de L-H afin de donner une prédiction raisonnable de la réponse du système catalytique [77] (cf. § 1.2.1, p.23).

Il a par ailleurs été montré que le comportement oscillatoire d'oxydation-réduction du Pt est sensible à la structure lorsque les réactions ont lieu sur les plans cristallins (100) mais pas sur les plans (111), car les premiers subissent des changements structuraux qui affectent l'adsorption de l'oxygène [73]. Généralement, les particules de Pt de diamètre supérieur à 10 nm n'exhibent que des plans (111) en surface [109]. Les plus petites, quant à elles, présentent différents plans cristallins et peuvent adsorber jusqu'à trois fois plus d'oxygène que les plus grosses particules pour former PtO et/ou PtO<sub>2</sub> [107]. Par conséquent, les petites particules saturées en oxygène présentent moins de sites disponibles pour l'adsorption des réactifs et donc une activité d'oxydation inférieure à celle des plus grosses. L'augmentation de la température permet d'atteindre l'énergie d'activation nécessaire à la désorption de l'oxygène des petites particules et donc d'augmenter leur activité.

Lorsque les températures de fonctionnement sont relativement basses (< 250 °C), le platine métallique possède une bonne activité d'oxydation et une bonne résistance au poison chimique SO<sub>2</sub>. Pour des températures plus importantes, lors de la régénération des FAP par exemple, l'activité de Pt décroît du fait de dégradations thermiques telles que la perte de surface active par coalescence [110]. Elle a lieu généralement pour des températures supérieures à 741 °C ( $T_{\text{Tamman Pt}^0}$ ), bien qu'il y ait de légères différences en fonction du type de précurseur, de la teneur en métal, du procédé de préparation et des traitements thermiques. De plus, le vieillissement hydrothermal des catalyseurs au Pt conduit à une augmentation du diamètre poreux moyen du support mais cette dernière n'impacte pas directement l'oxydation du CO du fait de la petite taille de cette molécule.

## **b. Les catalyseurs monométalliques au palladium**

Dans les catalyseurs au palladium, ce dernier se présente souvent sous sa forme oxydée PdO [92, 94], connue pour avoir une meilleure activité envers le méthane et le propane, que sa forme réduite [96]. L'oxydation du Pd suit le mécanisme de Cabrera-Mott où l'oxygène s'adsorbe de façon dissociée en monocouches successives pour former du PdO amorphe puis cristallin [111, 112].

La température à laquelle la transition de PdO à Pd<sup>0</sup> a lieu est avant tout dépendante de la pression partielle d'oxygène, des interactions métal-support, des procédés de synthèse et des prétraitements thermiques ( $T^{\circ}\text{C}$  d'amorçage de la décomposition de PdO = 650 °C  $\pm$  40 °C, 740 °C pour les particules contenant moins de 50 % massiques de Pd [43]). Les catalyseurs Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent un large phénomène d'hystérèse de décomposition-reformation entre les températures élevées (> 800 °C), nécessaires pour décomposer PdO, et les plus basses (< 650 °C), pour lesquelles PdO se reforme [113, 114]. Ce phénomène d'hystérèse permet au catalyseur au Pd de recouvrer un

degré d'oxydation élevé, voire même de subir une redispersion des sites de PdO sous l'effet de l'augmentation de la température [115].

La réduction de PdO est possible à température modérée (177 à 277 °C), et son mécanisme diffère en fonction du gaz réducteur choisi. La réduction par le dihydrogène se produit de façon rapide et homogène sur la surface des particules de PdO, formant ainsi une coquille de Pd<sup>0</sup> autour d'un cœur PdO. La réduction sous méthane se fait plus lentement et localement, ce qui mène à la formation de particules de Pd<sup>0</sup> en surface de PdO [111].

Par ailleurs, l'activité d'un catalyseur au palladium est rarement totalement retrouvée après un traitement hydrothermal (dès 450 °C sous atmosphère oxydante) du fait d'une désactivation due à la présence de vapeur d'eau [44, 46, 49]. En effet, cette dernière rentre en compétition avec le méthane pour les sites actifs de PdO en formant des espèces Pd(OH)<sub>2</sub> [116-118]. De plus, l'accumulation de groupements hydroxyles à la surface du support empêche l'oxygène de ce dernier de diffuser vers les sites actifs et donc de participer à la réaction catalytique.

Un des avantages du Pd est qu'il présente une meilleure résistance à la coalescence à l'état oxydé que le Pt à l'état oxydé [119] si l'on se réfère aux températures de Hüttig et de Tamman [41] (cf. le Tableau 14 du § 1.2.3.a, p.32). Cependant, pour des températures supérieures à 750 °C, les catalyseurs à base de Pd voient leur activité diminuer du fait de la décomposition de PdO en Pd<sup>0</sup> [120, 121]. Le palladium coalesce plus rapidement que le platine sous atmosphère inerte ou réductrice, mais plus lentement sous atmosphère oxydante, d'où sa meilleure stabilité dans les *DOC* [122].

### **c. Les catalyseurs bimétalliques Pt-Pd**

Les combinaisons de plusieurs métaux précieux sont largement utilisées dans la dépollution automobile afin de tirer le meilleur parti de chacun d'entre eux. Les catalyseurs bimétalliques Pt-Pd présentent une meilleure résistance au frittage que les monométalliques [43, 104, 123]. Deux explications ont été avancées concernant ces bimétalliques. La première est que l'addition de Pd à un catalyseur à base de Pt permet de limiter la coalescence des particules métalliques, du fait de la formation d'une couche protectrice extérieure de PdO (phénomène de passivation) sous atmosphère oxydante [121]. En fonction de la durée du traitement thermique sous atmosphère oxydante entre 300 et 700 °C auxquels est soumis un alliage Pt-Pd, ce dernier va progressivement se diviser pour former des cristallites distinctes de Pt et de Pd [43]. Par la suite, les interactions avec leurs voisines limitent leur mobilité à la surface du support et par conséquent, maintiennent la dispersion initiale [123, 124]. La seconde est que le Pt et le Pd sont des entités initialement séparées qui vont former des *clusters* bimétalliques [125, 126] du fait que la ségrégation de particules métalliques puisse avoir lieu sous atmosphère oxydante d'après les températures de Tamman [32]. De nombreuses publications rapportent l'observation de *clusters* bimétalliques Pt<sup>0</sup>-PdO de type *core-shell* [123, 126-129]. L'addition de Pd ne modifie pas de façon significative la dispersion métallique d'un catalyseur à l'état

neuf. En revanche, il est généralement constaté qu'après un vieillissement hydrothermal, les particules bimétalliques sont de plus petite taille que celles d'un catalyseur monométallique Pt [104].

Pour l'oxydation du CO, un catalyseur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une meilleure activité qu'un Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais présente une plus faible résistance à la vapeur d'eau et au soufre sur le long terme. Par ailleurs, une étude a montré que les températures de conversion pouvaient être abaissées pour certains ratios Pd:Pt (4:1, 3:1, 2:1) [125]. Alors que les catalyseurs monométalliques au platine présentent les températures de conversion les plus basses en ce qui concerne les HC [130], de petites quantités de Pt ajoutées à des monométalliques au Pd permettent de réaliser ces mêmes conversions à des températures similaires. Par ailleurs, l'ajout de Pd à un catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne permet pas d'améliorer les performances en oxydation du NO, mais seulement sa stabilité thermique [131]. En effet, les particules bimétalliques Pt<sup>0</sup>-PdO résultantes sont de taille inférieure et présentent par conséquent une *TOF* plus basse car le Pd à la surface est moins actif pour l'oxydation du NO [104].

### **1.3.3. L'influence de la phase catalytique sur les réactions catalysées**

#### **a. Influence des sites actifs**

Des études ont démontré que l'oxydation du CO est sensible à la structure de la surface des catalyseurs, plus particulièrement au degré d'oxydation des métaux et à la taille des particules [18, 56, 132-134]. Un même catalyseur peut donc présenter différentes cinétiques réactionnelles suivant le prétraitement thermique suivi (oxydation ou réduction). Par exemple, l'activité pour l'oxydation du CO est dix fois plus importante sur les surfaces que sur les sommets ou les arrêtes d'une particule [135]. Par conséquent, CO<sub>2</sub> se forme plus rapidement sur de larges particules de Pt cristallisées car elles présentent potentiellement plus de sites actifs [109, 136]. Cependant, au-delà d'une taille de 5 nm, la réaction est insensible à la structure et seulement dépendante de l'étendue de la surface métallique active [137, 138]. En effet, les cinétiques de désorption changent de façon significative avec la taille des particules [139].

De la même façon que pour l'oxydation du CO, la cinétique globale réactionnelle d'oxydation des HC est plus élevée lorsque les cristallites sont de petite taille [38]. Les petites particules de Pt présentent des sites de plus faible coordinence (arrêtes et sommets) en comparaison avec de larges particules qui contiennent des arrangements cristallins plus compacts de type (111) [140, 141]. Les petites particules étant plus facilement oxydables [142, 143], elles présentent une moins bonne activité pour l'oxydation des HC que les plus larges, car la présence d'oxyde de Pt empêche l'adsorption des HC sur les sites actifs [144-147].

L'état de dispersion des particules de Pt a plus d'influence sur l'oxydation de NO que le type de précurseur de Pt ou les propriétés du support (matériau, porosité) [148]. Ceci s'explique par le fait qu'au travers de l'augmentation de la taille des particules de Pt, leur aptitude à s'oxyder diminue et les

liaisons qu'elles forment avec l'oxygène sont alors faibles [145]. La stabilisation de  $Pt^0$  ou sa régénération lorsqu'il est oxydé nécessitent des traitements thermiques, à température élevée sous atmosphère oxydante (600 - 650 °C) [149], ou à basse température sous atmosphère réductrice (160 - 250 °C) [150, 151].

### **b. Influence du support**

Les caractéristiques des catalyseurs Pt et Pd supportés sur  $Al_2O_3$  ou sur  $SiO_2$  sont influencées par les paramètres extérieurs selon l'ordre suivant : nature du support > conditions de préparation > teneur en métaux précieux > atmosphère de calcination > température de calcination > nature des sels précurseurs [146].

L'apparente acidité des supports catalytiques, tels que  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$ , atténue la formation d'oxydes de Pt du fait de leur nature électrophile qui réduit la densité d'électrons des particules de Pt [102, 147, 152]. Cependant, plus le support devient basique, via l'ajout de composants alcalins tels que BaO ou MgO, plus le taux de conversion du CO et des HC diminue. Plusieurs chercheurs ont noté la sensibilité de la réaction d'oxydation de NO à la structure du catalyseur, bien que le mécanisme n'ait pas encore été clairement établi [103, 142, 153, 154]. L'oxydation de NO par Pt est plus importante sur  $SiO_2$  que sur  $Al_2O_3$ . Pour l'oxydation à la fois de NO et  $SO_2$ , l'activité de Pt sur différents supports augmente de la façon suivante :  $SiO_2 > Al_2O_3 > ZrO_2$  [103]. L'état de dispersion des particules de Pt a plus d'influence sur l'oxydation de NO que le type de précurseur de Pt ou les propriétés du support (matériau, porosité) [148]. Ceci s'explique par le fait qu'au travers de l'augmentation de la taille des particules de Pt, leur aptitude à s'oxyder diminue et les liaisons qu'elles forment avec l'oxygène sont alors faibles [145].

## **1.3.4. Le contexte de la thèse**

### **a. Les enjeux du programme PAACS pour la société Renault**

L'enjeu pour la Société Renault, en tant qu'utilisateur de convertisseurs catalytiques, est non seulement d'optimiser le choix des matériaux, mais aussi de comprendre leur influence et celle des procédés de synthèse sur les performances catalytiques et la durabilité des catalyseurs.

Cette thèse vise à répondre aux enjeux spécifiques des applications de dépollution automobile et à identifier de nouveaux matériaux catalytiques permettant d'atteindre :

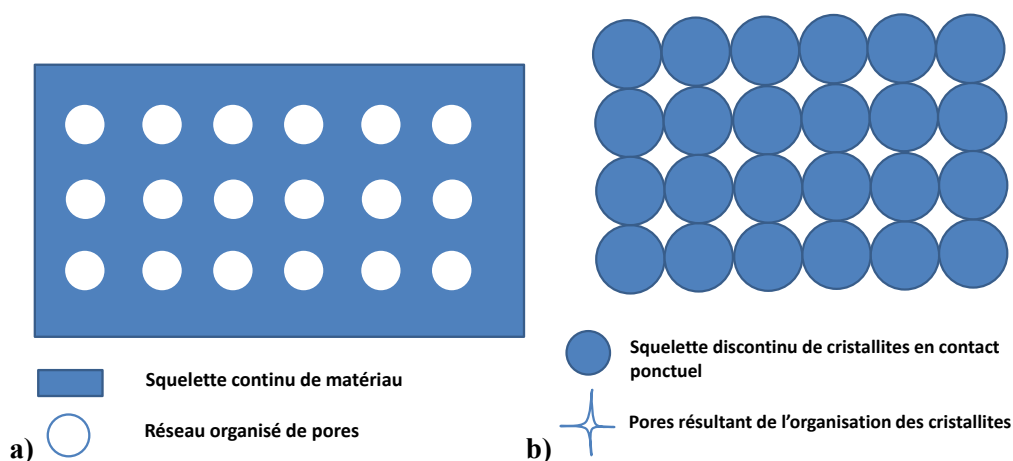
- une stabilité hydrothermale de la phase catalytique sur le long terme, c'est-à-dire le maintien d'une accessibilité métallique élevée sur la durée de vie d'un pot catalytique (typiquement 160 000 km) ;
- des performances catalytiques équivalentes voire supérieures à celles des références commerciales de Renault avec des teneurs en métaux précieux inférieures.

Dans le cadre du projet, Renault a orienté l'application de ces nouveaux types de catalyseurs vers les catalyseurs d'oxydation Diesel. Bien que leurs formulations et fonctions soient relativement simples, la difficulté majeure pour l'optimisation des *DOC* réside dans l'oxydation à basse température sous atmosphère oxydante, non seulement du CO et des HC mais aussi des NOx depuis la mise en place des FAP. La nature et la teneur des métaux précieux utilisés dans les catalyseurs élaborés au cours de cette thèse seront identiques à celles d'un *DOC* de référence commercialisé, sélectionné par la société Renault.

## b. Les stratégies d'optimisation proposées

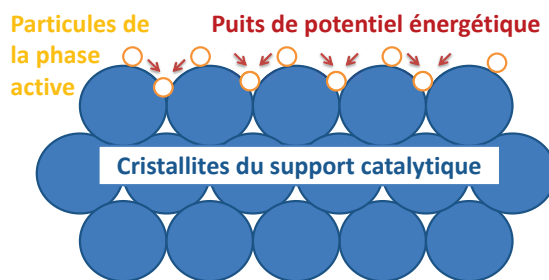
### *Choix du procédé de synthèse du support catalytique*

Dans le cadre de cette thèse, il a été proposé de synthétiser un support à microstructure contrôlée, dans le but d'augmenter la surface spécifique et la stabilité hydrothermale du support mais aussi et surtout celle de la phase active. Cette proposition découle de travaux de thèse antérieurs menés conjointement par le SPCTS et la Société Air Liquide et brevetés [155, 156]. Ces brevets décrivent un support céramique catalytique comprenant un arrangement de cristallites de même taille, morphologie et composition chimique, dans lequel chaque cristallite est en contact ponctuel ou quasi ponctuel avec celles qui l'entourent. Ces caractéristiques permettent de réduire les gradients locaux de potentiels chimiques qui constituent la force motrice de la migration des espèces responsables du frittage [42]. Ce type de microstructure s'apparente à celles des matériaux méso-structurés, comme indiqué sur la Figure 21. Ils s'obtiennent par une voie de synthèse dérivée de la voie sol-gel en présence d'agents structurants tels que des tensioactifs. Ce procédé de synthèse permet un contrôle à l'échelle locale de l'homogénéité de la composition du matériau synthétisé.



**Figure 21 : Principe d'obtention d'un matériau à microstructure contrôlée, a) réseau organisé de pores avant traitement thermique et b) pores résultant de l'organisation des cristallites après traitement thermique, d'après [155].**

La stabilisation hydrothermale des nanoparticules métalliques actives sur leur support oxyde reste malgré tout l'enjeu majeur dans le développement des *DOC*. La maîtrise des interactions métal-support générées est le facteur clé pour atteindre cet objectif. La synthèse d'un support méso-poreux n'est pas seulement un moyen d'augmenter sa stabilité hydrothermale intrinsèque. La méso-porosité du support autorise également le développement d'interactions métal-support optimales en termes de stabilisation de la phase active et présentées sur la Figure 22.



**Figure 22 : Schéma d'un support catalytique stabilisant des particules de phases actives, d'après [156].**

En effet, le contrôle de la taille des pores du support peut permettre de limiter la coalescence des nanoparticules de la phase active par création de barrières énergétiques au niveau des contacts ponctuels entre les cristallites. Sur la durée de fonctionnement du catalyseur, il est possible d'ancrer mécaniquement des *clusters* de la phase active lorsque le diamètre de ces derniers atteint le même ordre de grandeur que celui des pores du support et des puits de potentiel énergétique. La possibilité d'ancrer chimiquement la phase active est également attendue de par l'importante réactivité de nanocristallites en comparaison avec celle de microcristaux. Par conséquent, il devrait être possible, en théorie, d'augmenter la durée de vie d'un catalyseur, voire d'atteindre des performances catalytiques supérieures à celles des *DOC* commerciaux pour une teneur en métaux précieux équivalente.

### ***Choix du matériau support***

Le choix du matériau support s'est porté sur un aluminat de magnésium dont la structure spinelle est proche de celle de l'alumine gamma (cf. §1.1.2.b, p.14).  $MgAl_2O_4$  est un matériau céramique réfractaire largement répandu dans de nombreux secteurs industriels car il présente une combinaison de propriétés intéressantes telles qu'un point de fusion élevé (2 135 °C), un faible coefficient de dilatation thermique ( $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre 25 et 1 000 °C), une résistance importante aux attaques chimiques, une faible densité ( $3,58 \text{ g.cm}^{-3}$ ), une bonne résistance mécanique et une faible constante diélectrique (8,2) [14]. Mais ce sont surtout sa faible acidité, son caractère hydrophobe, ainsi que sa bonne interaction avec les phases métalliques due à sa structure de type spinelle, qui font de cet oxyde un bon support catalytique. Depuis les années 1990, il a été étudié dans plusieurs réactions catalytiques telles que le vaporeformage du méthane [157], les *De-SOx* [158, 159] et la réduction catalytique sélective des NO [160].

L'utilisation de catalyseurs Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été plus particulièrement étudiée pour les réactions de déshydrogénation du butane [161-163] et du propane [164]. R.J. Rennard *et al.* ont mis en évidence leur stabilité sous H<sub>2</sub> entre 500 et 600 °C. E. G. Derouane *et al.* ont démontré l'existence de deux types de particules de Pt sur des catalyseurs Pt/Mg(Al)O. Celles faiblement dispersées présentent une adsorption normale du CO. Les autres, se trouvant à l'état plus dispersé sous forme de petits *clusters* de Pt négativement chargés et caractérisés par l'adsorption inhabituellement plus stable du CO, sont responsables d'une activité et d'une sélectivité élevées dans l'aromatisation d'alcanes [165]. G. Aguilar-Rios *et al.* ont comparé des catalyseurs Pt et Pt-Sn supportés sur MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour la déshydrogénation du propane sous H<sub>2</sub> et sous vapeur d'eau. Ils ont mis en évidence que sur un catalyseur monométallique Pt, les interactions Pt-H<sub>2</sub>O sont plus fortes que les interactions Pt-Propane, car l'eau déloge le propane des sites catalytiques. Le caractère hydrophobe du support n'est donc pas forcément adapté à des atmosphères hydrothermales dans le cas d'un catalyseur monométallique au platine [166]. J. Salmones *et al.* ont également étudié l'influence de H<sub>2</sub> sur ces mêmes catalyseurs supportés sur MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthétisés selon trois voies : par imprégnation, par co-précipitation et par voie sol-gel. La dispersion métallique, la distribution en taille des pores et l'acidité du support dépendent fortement de la technique de préparation du catalyseur et affectent sa sélectivité et sa stabilité. Le catalyseur préparé par voie sol-gel à partir d'alcoxydes présente une distribution des particules du support très resserrée et de nombreux sites acides de même qu'une très forte dispersion métallique, qui favorisent la réaction de déshydrogénation mais aussi la formation de suies. Par conséquent, ce catalyseur présente une meilleure sélectivité envers le propane, mais une plus faible stabilité [167, 168]. S. Bocanegra *et al.* ont également étudié l'influence du protocole de synthèse de catalyseurs Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour les réactions de déshydrogénation du butane et du butène, selon trois méthodes : la voie céramique (cer), la mécano-chimique (mec) et la co-précipitation (cop) [161-163]. L'activité et la dispersion métallique suivent la même tendance : mec > cer > cop. L'acidité des trois supports MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ainsi synthétisés est suffisamment faible pour limiter des réactions secondaires de déshydrogénation d'hydrocarbures. Enfin, récemment, L. Wei-Zhen *et al.* ont étudié un catalyseur au Pt supporté sur un support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> constitué de nanocristallites cuboctaédriques exhibant des plans (100) et (111). Ils ont démontré la stabilité des nanoparticules de Pt sur ce support lors de vieillissements sous atmosphère oxydante à 800 °C et leur importante activité concernant la déshydrogénation oxydante de méthanol.

Seules quelques publications concernent l'utilisation de catalyseurs Pd/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour la réaction de combustion du méthane. B. Béguin *et al.* ont été parmi les premiers à étudier l'intérêt de catalyseurs Pd/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour la combustion du méthane [169]. D'après leurs travaux, ce catalyseur présente des performances d'oxydation de CH<sub>4</sub> similaires à celles d'un catalyseur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et supérieures à celles d'un bimétallique Pd-Cu/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. L'imprégnation d'un support γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par une solution de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a été utilisée par L. Yang *et al.* en tant que support de PdO. Sur la phase



MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ainsi obtenue, les oxydes de palladium se présentent sous trois formes: amorphe, cristallisé orienté de façon aléatoire et cristallisé en épitaxie avec le support. Ce dernier présente une très bonne dispersion et une forte réactivité envers le méthane du fait de sa stabilisation selon les plans (422) de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Récemment, un grand intérêt a été porté au matériau MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en tant que support de catalyseurs *NSR* (*NOx-Storage-Reduction*) et *LNT* du fait de sa grande capacité d'adsorption des NO<sub>x</sub> due à sa relative basicité [170]. De même, les hydrotalcites ont également été très étudiées pour ces applications [171-175]. N. Takahashi *et al.* ont montré qu'augmenter la basicité du matériau utilisé pour le stockage de NO<sub>x</sub>, en remplaçant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dans un catalyseur Pt-K, permet d'améliorer la capacité de stockage de ce dernier à température élevée [176]. D. Kim *et al.* ont démontré sur ces mêmes catalyseurs la formation de liaisons Mg-KNO<sub>3</sub> thermiquement plus stables que les liaisons ioniques et bidentées observées sur les catalyseurs K/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [177]. Puis J. Kwak *et al.* ont comparé les catalyseurs Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-BaO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ce dernier présente un taux de conversion maximal des NO<sub>x</sub> à 350 °C, soit 100 °C au-dessus de celui supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et présente également une capacité de stockage deux fois supérieure. Les *clusters* de Pt formés sont plus petits et plus stables thermiquement, ce qui explique ses meilleures performances. De plus, la formation de BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, qui diminue le nombre de sites d'adsorption des NO<sub>x</sub>, est retardée et a lieu 100 °C au-dessus de celle du catalyseur supporté sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Récemment, S. Roy *et al.* ont étudié des catalyseurs M/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (avec M = Pt, Pd et Rh) préparés par spray-pyrolyse, sans ajout de composants de stockage tels que Ba ou K [178, 179]. Le catalyseur Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présente un comportement de stockage et réduction des NO<sub>x</sub> supérieur, pour des temps de régénération sous H<sub>2</sub> très courts, en comparaison à celui d'un catalyseur Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, car les NO<sub>x</sub> sont majoritairement stockés en surface et non dans le volume du support. Lorsqu'il est régénéré par du CO ou des HC, ses capacités de stockage et réduction des NO<sub>x</sub> sont similaires à celles du catalyseur Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pd et Rh supportés sur MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présentent la même capacité de stockage que Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en-dessous de 250 °C. A partir de 350 °C, la stabilité en température des NO<sub>x</sub> stockés est la plus élevée sur le catalyseur Pd/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et la plus faible sur Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Ces études confirment les caractéristiques prometteuses d'un catalyseur bimétallique Pt-Pd supporté sur MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pour les applications de dépollution automobile. Elles mettent également en avant le fait que son potentiel soit directement lié au protocole selon lequel il est élaboré.

### c. Les objectifs de la thèse

Cette thèse est articulée autour de trois principaux axes de recherche :

- Synthétiser un support catalytique MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à surface spécifique élevée et méso-porosité contrôlée, puis évaluer sa stabilité sous atmosphère hydrothermale ;

- Evaluer la stabilité hydrothermale de phases actives Pt-Pd sur ce support à microstructure contrôlée et comprendre l'influence du protocole d'élaboration ;
- Evaluer les performances catalytiques de ces phases actives dans les conditions des réactions catalysées par un *DOC*.

Ces trois axes de recherches ont pour objectifs de déterminer les corrélations existantes entre les propriétés structurales et microstructurales de catalyseurs supportés, leurs performances catalytiques et leurs modes de désactivation.



## 2. LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET LE *DOC* DE REFERENCE

---

### 2.1. Les techniques de caractérisation

#### 2.1.1. Physisorption de N<sub>2</sub>

Les surfaces spécifiques ont été mesurées par physisorption d'azote à 77 K sur des échantillons de poudres catalytiques préalablement dégazés pendant 4 heures à 300 °C sous vide secondaire (2 µmHg) sur les appareils ASAP 2020 et 3Flex (Micromeritics, Etats-Unis). Les isothermes d'adsorption et de désorption obtenues par physisorption ont été analysées en utilisant la théorie élaborée par Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) [180], pour la surface spécifique, notée  $S_{\text{BET}}$ , et celle développée par Barrett, Joyner et Halenda (méthode BJH) [181], pour le volume total des pores, leur distribution en taille et en volume.

#### 2.1.2. Réduction et oxydation programmées en température

Les analyses de réduction programmée en température (*TPR* pour *Temperature Programmed Reduction*) ont été effectuées à l'aide de l'appareil Autochem 2920 (Micromeritics, Etats-Unis) du CTTC (Centre de Transfert de Technologies Céramiques, Limoges) et du CRCD d'Air Liquide (Centre de Recherche Claude Delorme, Jouy-en-Josas). Les températures de réduction des oxydes métalliques des phases catalytiques ont été déterminées par mesure de la consommation de H<sub>2</sub> au cours du chauffage des phases actives sous un flux de gaz réducteur [182]. L'échantillon est dégazé sous un flux d'argon (20 mL.min<sup>-1</sup>) à 150 °C pendant 1 h, avant de subir un traitement thermique avec une rampe de montée en température de 10 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 1 000 °C, sous un flux d'argon hydrogéné (5 %vol. H<sub>2</sub>/Ar) à 20 mL.min<sup>-1</sup>. La réduction des oxydes de platine et de palladium de la phase catalytique se traduit par la variation de la conductivité du gaz détectée par un capteur *TCD* (*Thermal Conductivity Detector*) correspondant aux consommations de H<sub>2</sub> nécessaires à leur réduction. Une masse d'environ 20 mg de poudre est nécessaire pour analyser les phases catalytiques et 200 mg pour les monolithes *washcoatés*. Afin de faciliter l'analyse et la comparaison des profils de *TPR* présentés, ces derniers ont été normalisés, c'est-à-dire que leurs intensités ont été divisées par la masse des échantillons. Pour chaque profil de *TPR*, les résultats présentés correspondent donc à 1 mg d'échantillon.

Des oxydations programmées en température (*TPO* pour *Temperature Programmed Oxidation*) ont également été réalisées sur l'appareil Autochem 2920 afin d'évaluer le degré d'oxydation des oxydes métalliques. Les analyses ont été réalisées sur des échantillons frais sous

10 %vol. O<sub>2</sub>/He (20 mL.min<sup>-1</sup>) jusqu'à 750 °C et 1 000 °C, avec une rampe de montée en température de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

### 2.1.3. Chimisorption de H<sub>2</sub>

#### a. Mode pulsé ou statique

Une fois l'échantillon réduit par *TPR*, il est possible de mesurer l'accessibilité métallique, par chimisorption pulsée de H<sub>2</sub> à l'aide de l'appareil Autochem 2920 (Micromeritics, Etats-Unis). Elle consiste à envoyer 10 injections d'un mélange de gaz réducteur, ici 5 %vol. H<sub>2</sub>/Ar (20 mL.min<sup>-1</sup>), dans une boucle ayant un volume calibré de 0,5 mL dans laquelle se trouve l'échantillon. Toutes les 4 minutes environ, le volume de gaz injecté est évacué de la boucle et le capteur *TCD* mesure un signal qui correspond à la différence de concentration en gaz réducteur entre les volumes de gaz entrant et sortant. Un à huit pulses sont nécessaires pour saturer la surface des phases actives. Il s'agit de la chimisorption pulsée car le gaz sonde ne fait que balayer l'échantillon contrairement à la chimisorption statique où le gaz sonde est injecté jusqu'à saturation de la surface de l'échantillon en balayant une table de pressions donnée.

L'accessibilité métallique a par ailleurs été déterminée par chimisorption statique de H<sub>2</sub> sur l'appareil ASAP 2020 (Micromeritics, Etats-Unis). Avant analyse, une quantité typique de 200 mg d'échantillon est dégazée sous hélium ou argon à 150 °C, puis réduite sous flux d'hydrogène pendant 5 minutes à une température préalablement déterminée par analyse *H<sub>2</sub>-TPR*, soit 500 °C pour des catalyseurs bimétalliques Pt-Pd. Les échantillons réduits subissent ensuite un dégazage sous hélium ou argon pendant 1 h à une température supérieure de 50 °C à la température de réduction afin d'éliminer les molécules chimisorbées. Après diminution de la température sous hélium, l'analyse de chimisorption est réalisée sous flux de H<sub>2</sub> pur à 40 °C à la pression atmosphérique. Les isothermes de chimisorption ainsi obtenues représentent la quantité de molécules de H<sub>2</sub> chimisorbées à la surface de l'échantillon en fonction du temps. La première série de mesures (environ 8 points sur une gamme de pression allant de 100 à 500 mmHg) par chimisorption correspond à la contribution des molécules de H<sub>2</sub> physisorbées sur le support et chimisorbées sur la phase active. Une seconde série de mesures est réalisée, après un tirage sous vide à 40 °C jusqu'à 2 µmHg, afin de déterminer la contribution des molécules physisorbées. La proportion de molécules chimisorbées correspond à la différence entre les deux mesures.

En mode statique, il arrive que la contribution correspondant aux molécules de H<sub>2</sub> physi- et chimisorbées soit inférieure à celle des molécules physisorbées lors de la seconde série de mesures. Et même lorsque ce n'est pas le cas, la taille des particules métalliques calculées n'est pas en accord avec les observations faites au microscope électronique haute résolution, contrairement à celles calculées au moyen du mode pulsé. En effet, en mode statique, les quantités de H<sub>2</sub> chimisorbées sont

surestimées du fait de l'adsorption de H<sub>2</sub> pur sur le Pd [182, 183], voire d'un phénomène de *spillover* de H<sub>2</sub> sur le support [184]. C'est pourquoi les analyses de chimisorption de H<sub>2</sub> seront réalisées par la suite en mode pulsé sur l'Autochem 2920.

## b. Calculs

Lorsque la quantité de gaz réducteur chimisorbé peut être mesurée, il est possible de remonter au ratio molaire entre la molécule de gaz réducteur et les atomes de métaux précieux. Le capteur *TCD* de l'Autochem 2920 n'étant pas calibré, ce ratio H/M (pour H<sub>2</sub>/métal) a été déterminé par corrélation entre les données de la littérature, la comparaison d'analyses de chimisorption en mode pulsé et l'analyse d'images obtenues par microscopie électronique haute résolution. En théorie, le ratio H/M, aussi appelé facteur stœchiométrique, est égal à 1 pour M = Pt ou Pd [182].

Les stœchiométries de chimisorption de platinoïdes sur des supports Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> ont fait l'objet d'un grand nombre d'études [61, 183, 185, 186]. Il se trouve que le facteur stœchiométrique dépend fortement de la composition et de la dispersion des particules de phase active, mais aussi de la composition du support [187]. Dans le cas de grosses particules, le facteur stœchiométrique H/M est proche de 1, mais il peut être supérieur dans le cas de particules métalliques fortement dispersées du fait de l'augmentation du nombre d'atomes de métal positionnés sur les arrêtes et les sommets.

Une fois ce facteur déterminé, il est possible de calculer le pourcentage d'atomes de la phase active accueillant le H<sub>2</sub> chimisorbé et donc la dispersion métallique D (en %) de cette phase active selon l'équation (27), sous réserve de connaître la forme des particules. En général, les calculs réalisés par les logiciels des équipements de chimisorption sont basés sur l'hypothèse de particules sphériques.

$$(27) \quad D_{calculée} = \frac{V_{H_2} \cdot M_{métal}}{V_{MH_2} \cdot m_{échantillon} \cdot SF \cdot x_{métal}}$$

Avec  $V_{H_2}$  : le volume d'une monocouche de H<sub>2</sub> adsorbé (L) ;

$V_{MH_2}$  : le volume molaire de H<sub>2</sub> à la température de la chimisorption (L.mol<sup>-1</sup>) ;

$m_{échantillon}$  : la masse de l'échantillon (g) ;

$M_{métal}$  : la masse molaire du métal (g.mol<sup>-1</sup>) ;

SF : le facteur stœchiométrique des réactions  $Pt + \frac{x}{2} H_2 \rightarrow Pt - H_x$  et

$Pd + \frac{y}{2} H_2 \rightarrow Pd - H_y$  (nombre de molécules de H<sub>2</sub> par atome de métal) ;

$x_{métal}$  : le pourcentage massique de métal dans l'échantillon.

La surface métallique active *MSA* (pour *Metallic Surface Area*), exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  d'échantillon, peut être calculée selon l'équation (28) :

$$(28) \quad MSA = \frac{V_{H_2} \cdot N_a \cdot S_{\text{métal}}}{V_{MH_2} \cdot m_{\text{échantillon}} \cdot SF}$$

Avec  $N_a$  : le nombre d'Avogadro ( $6.10^{23}$ ) ;

$S_{\text{métal}}$  : la surface d'un atome de métal ( $\text{m}^2$ ).

Il est également possible de calculer la taille moyenne des particules métalliques (*MPS* pour *Metallic Particle Size*) en nanomètres selon l'équation (29) :

$$(29) \quad MPS = \frac{F \cdot 10^4}{\rho \cdot MSA}$$

Avec  $\rho$  : la densité du métal (gramme par unité de volume de métal) ;

F : le facteur de forme (0,6).

## 2.1.4. Microscopie électronique

### a. Microscopie électronique à balayage

La microstructure des échantillons massifs (substrats *washcoatés*) a été observée à l'aide de microscopes électroniques à balayage (MEB Philips XL30, Pays-bas et MEB Cambridge, Carl Zeiss Microscopy GmbH, Allemagne). Celle des échantillons pulvérulents (support seul et phases catalytiques) l'a été à l'aide d'un MEB-FEG JSM-7400F (JEOL Ltd., Japon) équipé d'un canon à électrons à effet de champ (*Field-Emission Gun*), dont la résolution est de l'ordre de 2 nm pour une tension de 1 kV.

Une métallisation préalable par pulvérisation cathodique d'or/palladium pour l'imagerie ou de carbone pour les analyses *EDX* est parfois nécessaire. Ceci est particulièrement vrai quand le matériau utilisé n'est pas un bon conducteur électronique ou quand la surface de contact entre l'échantillon et le support est trop faible pour assurer un bon écoulement des charges électriques.

### b. Microscopie électronique en transmission

Les informations obtenues par chimisorption ne sont pas toujours exactes en raison de l'incertitude découlant des postulats concernant le facteur stœchiométrique. Il est donc important de comparer les mesures par chimisorption avec des approches alternatives. En ce sens, la microscopie électronique en transmission à haute résolution (*HRTEM* pour *High Resolution Transmission Electronic Microscopy*) est une technique complémentaire puissante et versatile, qui fournit des informations sur la forme et la taille des particules.

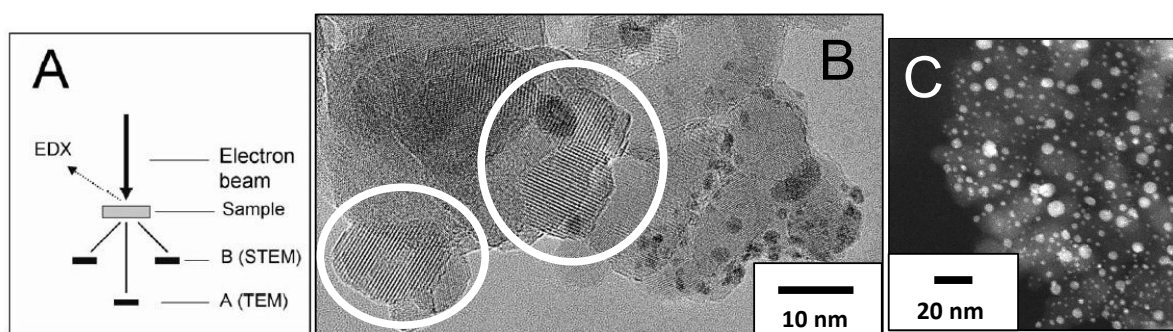
Les échantillons observés sont des phases catalytiques sous forme pulvérulente. Moins d'1 mg de poudre est dispersé dans de l'eau osmosée et désaggloméré par ultrasons (120 W) pendant 10 min. Une goutte de cette suspension est ensuite déposée sur une membrane à trous en carbone recouvrant une grille en cuivre. Une fois la goutte séchée, l'échantillon peut être placé dans la chambre sous vide poussé et balayé par un faisceau d'électrons. Sous irradiation, les électrons du faisceau subissent une interaction élastique avec les électrons du noyau des atomes de l'échantillon. Plus ce dernier est épais, plus il y a d'atomes dans le chemin du faisceau, et plus une plus grande partie des électrons est déviée de son chemin initial. En outre, les éléments à numéro atomique élevé ayant des noyaux plus volumineux et plus électropositifs vont davantage dévier les électrons que les éléments à faible numéro atomique.

Les observations présentées dans ce mémoire ont été réalisées à partir d'un *HRTEM* JEOL-2010 (JEOL Ltd., Japon), opérant sous une tension de 200 kV avec une résolution de 0,09 nm. Les électrons peuvent être directement détectés sous l'échantillon (Mode *TEM* en position A sur la Figure 23-A) ou sous un certain angle par rapport au faisceau incident (Mode *STEM* en position B sur la Figure 23-A). Les électrons détectés en position A ont été légèrement voire pas du tout déviés. Dans cette position, le fond est lumineux contrairement à la position B où les électrons ont rencontré de la matière et ont été fortement déviés. Ce type de géométrie de mesure est généralement utilisé en microscopie électronique en transmission. Par ailleurs, l'échantillon observé peut présenter divers degrés d'obscurité selon i) son épaisseur et ii) sa composition élémentaire. Les parties les plus foncées sur la Figure 23-B correspondent aux métaux précieux Pt et Pd et les plus claires au support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Une troisième caractéristique pouvant influencer l'apparence de l'échantillon est la diffraction du faisceau d'électrons par interactions avec les atomes ordonnés de façon régulière. Dans des conditions favorables, la diffraction des électrons génère des franges (ou lignes) caractéristiques de matériaux cristallins (cercles blancs sur la Figure 23-B). Ces franges peuvent fournir des informations sur les phases cristallines à l'échelle nanométrique.

Le mode *HRSTEM* (*High Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy*), correspondant à la position B sur la Figure 23-A, est plus approprié lorsqu'il est nécessaire d'obtenir une meilleure discrimination entre les particules de la phase catalytique de différents numéros atomiques afin d'évaluer leur taille. En mode *HRSTEM*, un faisceau d'électrons étroit balaye l'échantillon, pour créer une image point par point, contrairement au *HRTEM*, où des régions entières sont irradiées simultanément. Une autre différence avec le *HRTEM*, est la position des détecteurs. Les éléments à numéro atomique élevé dévient fortement les électrons et donc contribuent faiblement au signal capté en position A sur la Figure 23-A. En déplaçant ce détecteur vers des angles plus importants par rapport au faisceau d'électrons, la contribution relative des éléments lourds augmente. La plus grande sensibilité est obtenue en plaçant un détecteur annulaire *HAADF* (*High Angle Annular Dark Field*) en-dessous de l'échantillon. Les images résultant de la combinaison des modes *HRSTEM*



et *HAADF* présentent une sensibilité supérieure au numéro atomique, aussi connue sous le nom de contraste chimique *Z*. Un exemple de ce type d'image est présenté sur la Figure 23-C où les zones les plus claires correspondent aux métaux précieux Pt et Pd et les plus foncées au support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .



**Figure 23 : A) Schéma d'un microscope électronique haute résolution indiquant comment sont réalisées les analyses en mode *EDX*, les images en mode *HRTEM* et en mode *HRSTEM*, B) une image prise en mode *HRTEM* et C) une image prise en mode *HRSTEM-HAADF*.**

Un détecteur *EDX* (*EDX* pour *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), également représenté sur la Figure 23-A, peut être couplé à l'imagerie en modes *HRTEM* et *HRSTEM*. Selon le mode choisi, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire en un point précis ou en moyenne sur une surface, de constituer un profil de concentrations sur une distance donnée ou de réaliser la cartographie élémentaire d'une surface. Toutefois, l'analyse semi-quantitative n'est fiable que pour les éléments lourds typiquement à partir du sodium. Elle peut manquer de fiabilité pour les éléments plus légers (limite de détection au niveau du bore).

### 2.1.5. Diffraction des rayons X

Les études par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre D5000 (Bruker, Royaume-Uni), à géométrie Bragg-Brentano, muni d'une anti-cathode de cuivre (raies  $\text{Cu}_{K\alpha 1,2}$ ;  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Il fonctionne avec une tension de 40 kV pour une intensité de 30 mA et un monochromateur arrière élimine la raie  $\text{K}_\beta$  du cuivre et une éventuelle fluorescence. Les échantillons sont analysés dans la gamme  $2\theta$  allant de 10 à 90 °, avec un pas d'analyse de 0,03 ° et un temps d'exposition de 1 s par pas. Les profils de diffraction obtenus ont ensuite été comparés aux fiches référencées par le comité *JCPDS* (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), existant dans la base de données du logiciel *DIFFRAC+ EVA* (Bruker, Royaume-Uni). Des études par diffraction des rayons X en température (HT-DRX) ont également été effectuées à l'aide d'un diffractomètre D8 (Bruker, Royaume-Uni).

Si  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X et  $d$ , la distance interréticulaire du plan cristallin diffractant, alors les directions  $2\theta$  dans lesquelles des pics de diffraction présents vérifient la relation de Bragg suivante :

$$(30) \quad 2d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

Avec  $d$  : la distance interréticulaire entre deux plans de la même famille  $hkl$  ;

$n$  : l'ordre de diffraction ;

$\theta$  : le demi-angle de diffraction ( $^\circ$ ) ;

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Lorsque le système cristallin de l'échantillon analysé est connu, la taille des cristallites de l'échantillon peut être déterminée selon l'équation de Debye-Scherrer ci-après :

$$(31) \quad d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

Avec  $d$  : le diamètre d'une cristallite si on l'estime sphérique ( $\text{\AA}$ ) ;

$k$  : facteur de correction (0,89) ;

$\lambda$  : la longueur d'onde de l'onde incidente (raie  $\text{Cu}_{K\alpha 1,2}$ ,  $\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$ ) ;

$\beta$  : la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction (radian) ;

$\theta$  : l'angle de Bragg (radian).

### 2.1.6. Spectrométrie photo-électronique X

La spectrométrie de photo-électrons induits par rayons X (*XPS* pour *X-ray Photoelectron Spectrometry*) est une technique de caractérisation de surface, le libre parcours moyen des électrons pouvant atteindre 20 à 50  $\text{\AA}$ . La surface du matériau à étudier est irradiée par des rayons X monochromatiques ou non, ce qui provoque l'ionisation de ses atomes d'extrême surface par effet photo-électronique. Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de l'énergie apportée sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison  $E_L$ . Le reste est transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique  $E_C$ . Cette dernière est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée. L'énergie de liaison correspondant à chaque pic du spectre peut alors être déterminée en utilisant la relation d'Einstein,  $E_L = h\nu - E_C$ . L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur. L'émission de ce dernier donne des pics *XPS* essentiellement caractéristiques de la nature de l'atome alors que le degré d'oxydation est tiré des petits décalages du pic *XPS* correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence. Cette dernière est généralement faible devant celle des rayons X et correspond au domaine de l'ultraviolet/visible/proche infrarouge. Chaque élément chimique ayant un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau par comparaison avec des spectres connus. Si le matériau est constitué d'un mélange de différents éléments chimiques, le spectre *XPS* est approximativement la somme des éléments constitutifs. Des

données semi-quantitatives peuvent être extraites des spectres *XPS* normalisés en se basant sur la hauteur des pics, l'aire sous ceux-ci et leurs séparations en énergie exprimées sous forme de rapports atomiques.

Les mesures ont été effectuées avec un spectromètre Kratos Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd., Royaume-Uni) utilisant un rayonnement X monochromatique correspondant à la raie  $K\alpha$  de l'aluminium (1486,0 eV) comme source primaire d'excitation. Les spectres C 1s, Al 2p, Mg 2p, Pd 3d<sub>3/2</sub>, Pt 4d, Pt 4f obtenus ont été référencés par rapport à la raie C 1s fixée à 284,6 eV.

### **2.1.7. Granulométrie laser**

La granulométrie des poudres utilisées a été mesurée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd., Royaume-Uni). La technique de mesure repose sur l'interaction du faisceau de lumière monochromatique d'un laser avec les particules de poudre en suspension dans l'eau. L'analyse des angles de diffraction par l'appareil permet le calcul des populations des différentes classes granulométriques, c'est-à-dire du pourcentage volumique de matière en fonction du diamètre des particules, pour des tailles comprises entre 0,04 et 500  $\mu\text{m}$ . Afin d'éviter les erreurs dues à l'agglomération de particules, la cellule de mesure est placée sous agitation ultrasonique avant la mesure.

### **2.1.8. Dosages élémentaires**

L'ensemble des dosages élémentaires a été réalisé à la Société Française de Céramique (SFC, Les Ulis). Les échantillons analysés sont des phases catalytiques et des échantillons de monolithes *washcoatés* broyés, dont la granulométrie n'excède pas 100  $\mu\text{m}$ .

Le dosage des métaux précieux Pt et Pd a été effectué par spectrométrie d'émission optique couplée à une torche à plasma, aussi appelée *ICP-OES* (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), sur un appareil MPX VARIAN (Agilent Technologies Inc., Etats-Unis). Pour cela, les éléments des poudres catalytiques ont préalablement été minéralisés à l'aide de solutions d'acides forts selon deux protocoles décrits dans le § 4. 3 (p.116). La 1. solution contenant les éléments à analyser est ensuite injectée dans un plasma au contact duquel les atomes libres sont excités et libèrent de l'énergie sous forme d'un rayonnement. Chaque longueur d'onde est caractéristique d'un élément. Cette technique élémentaire peut être qualitative, mais aussi semi-quantitative par comparaison des spectres d'émission avec des standards.

Le dosage des autres éléments, tels que Al, Si, La et Mg a été réalisé par spectrométrie de fluorescence X, appelée *XRF* (*X Ray Fluorescence*) avec un appareil PW2404 PANalytical (Spectris Plc., Pays-Bas). Lorsque l'échantillon est bombardé avec des rayons X, il émet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X : c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. En analysant ce spectre, il est possible de déduire les concentrations massiques en éléments d'un échantillon.

### **2.1.9. Spectrométrie d'absorption infrarouge**

L'infrarouge (IR) analytique regroupe plusieurs méthodes d'identification et de dosage non destructives fondées sur l'étude de l'absorption (ou de la réflexion), par l'échantillon, des radiations électromagnétiques comprises entre 1 et 1 000  $\mu\text{m}$  [188]. Cette bande spectrale est elle-même divisée en proche IR (de 100 000 à 4 000  $\text{cm}^{-1}$ ), moyen IR (de 4 000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ ) et IR lointain (au-delà de 400  $\text{cm}^{-1}$ ). La partie la plus riche en informations et la plus accessible d'un point de vue expérimental est celle du moyen IR. Les absorptions dans ce domaine, qui constituent une sorte d'empreinte digitale des composés examinés, permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques et l'identification des différents groupements fonctionnels.

Les spectres IR ont été enregistrés à température ambiante entre 400 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$  avec un spectromètre IR à transformée de Fourier (*FTIR* pour *Fourier Transform InfraRed Spectroscopy*) Bruker Equinox IFS55 (Bruker, Royaume-Uni). Les solides ont été broyés dans du KBr et comprimés sous une pression d'environ 100 bar.

### **2.1.10. Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle**

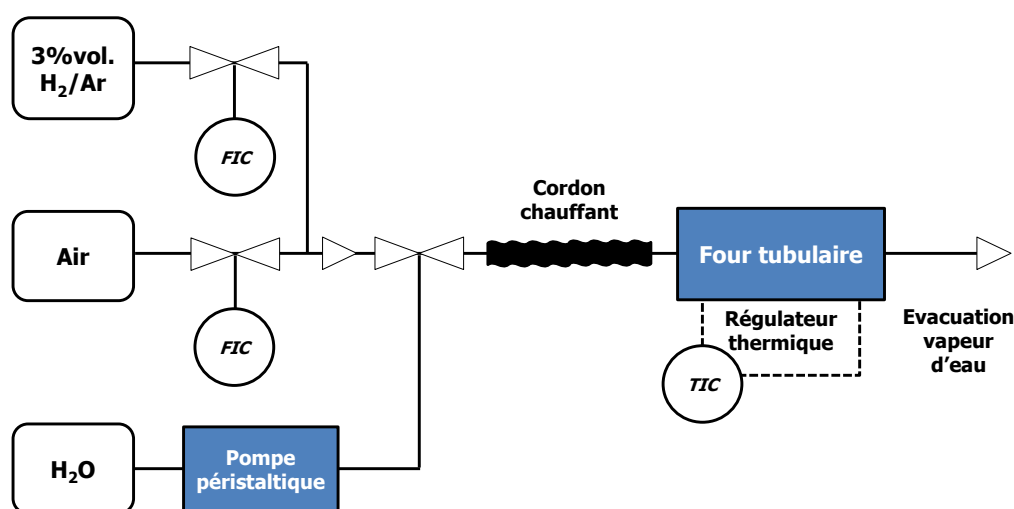
L'analyse thermogravimétrique (ATG) a permis de déterminer la variation de masse des échantillons en fonction de la température. Le choix du gaz balayant l'échantillon est très important car il détermine le type de réaction qui peut se produire : oxydation, réduction, adsorption, désorption, etc. L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de suivre les modifications des états physico-chimiques d'un échantillon en mesurant les échanges énergétiques (thermiques) se produisant lors du chauffage dudit échantillon.

Les échantillons pulvérulents ont été placés dans un creuset en alumine au sein des appareils Netzsch 409 et 449 (Netzsch, Allemagne). Ils ont été chauffés jusqu'à 1 000  $^{\circ}\text{C}$ , avec une rampe de montée en température de 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ . Les atmosphères utilisées ont été selon les cas de l'air (20  $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ ), de l'argon (20  $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ ) ou un mélange de 3 %vol.  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (100  $\text{mL}.\text{min}^{-1}$ ), avec des masses d'échantillon se situant entre 100 et 200 mg.

## **2.2. Les traitements hydrothermaux en four**

Le banc de vieillissement utilisé pour réaliser des traitements hydrothermaux sur des poudres catalytiques a été conçu au laboratoire commun SPCTS-Air Liquide (Figure 24). Il permet de travailler avec des mélanges de gaz jusqu'à des températures de 1 000  $^{\circ}\text{C}$ . Les débits des gaz sont

contrôlés par des débitmètres à bille (*FIC* pour *Flow rate Indication and Control*) (Aalborg Instruments & Controls Inc., Etats-Unis) et celui de l'eau, par une pompe péristaltique (Watson & Marlow Inc., Etats-Unis). Le mélange gaz + eau est préchauffé par un cordon chauffant et vaporisé avant d'entrer dans le four tubulaire. La température est contrôlée, à l'intérieur du four tubulaire (Pyrox SAS, France) et au niveau de l'échantillon, par des thermocouples de type K reliés à un régulateur thermique (*TIC* pour *Temperature Indication and Control*) (Eurotherm Automation SAS, France). Un tube en alumine dense ( $D_{\text{ext}}/D_{\text{int}}/L = 39/32/840$  mm) est placé dans un tube métallique ( $D_{\text{ext}}/D_{\text{int}}/L = 48/42/860$  mm) traversant l'enceinte chauffante du four afin de limiter la corrosion de ce dernier. L'échantillon est placé au centre du four tubulaire dans une nacelle en alumine Degussit® AL23 (Umicore, Belgique).



**Figure 24 : Schéma du banc de vieillissement hydrothermal du laboratoire commun SPCTS-Air Liquide.**

Les vieillissements hydrothermaux ont été réalisés à pression atmosphérique à 750 °C ( $5\text{ °C.min}^{-1}$  - 5 h) sous un mélange  $\text{H}_2\text{O}:\text{N}_2$  présentant un ratio molaire de 7:1 afin de reproduire les conditions utilisées par Renault (Tableau 15). Le débit total du mélange de gaz est fixé de sorte à respecter la VVH de  $55\,000\text{ h}^{-1}$  rencontrée dans les pots catalytiques.

**Tableau 15 : Composition des gaz utilisée lors des vieillissements hydrothermaux accélérés.**

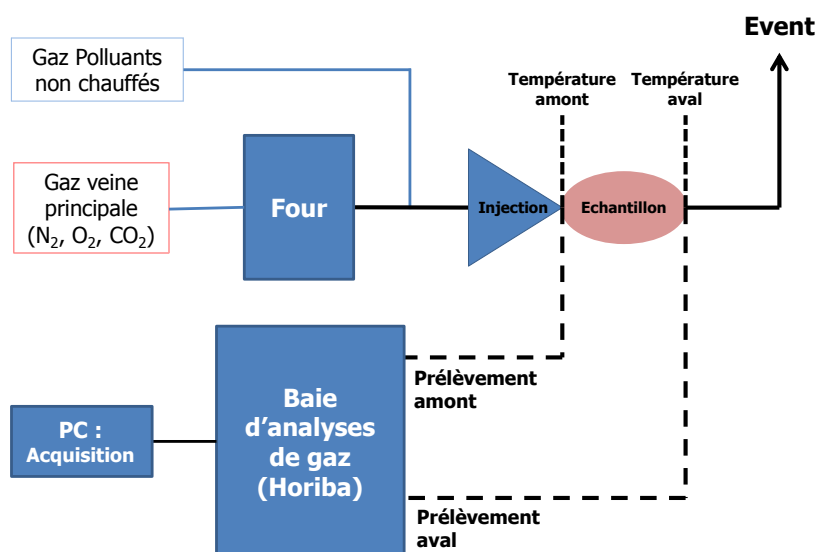
$\text{N}_2$	70	%vol.
	129	$\text{ml.min}^{-1}$
$\text{O}_2$	20	%vol.
	37	$\text{ml.min}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}$	10	%vol.
	888	$\text{ml.min}^{-1}$

Les traitements de réduction des poudres catalytiques ont été réalisés sous 3 % vol.  $\text{H}_2/\text{Ar}$  à la température indiquée par les analyses de *TPR* et à la pression atmosphérique.

## 2.3. Les tests catalytiques sur banc gaz synthétique

Les tests catalytiques ont été réalisés sur des échantillons de monolithes *washcoatés*, préalablement carottés dans des pains catalytiques à architecture en nid d'abeilles. Ces carottes de monolithes (58 mm de diamètre sur 76 mm de longueur), sont successivement analysées dans trois états : neuf, c'est-à-dire celui dans lequel le fournisseur les distribue, puis après une stabilisation à 650 °C pendant 2 h, et enfin après un vieillissement à 750 °C pendant 5 h. Les atmosphères utilisées lors des différents traitements thermiques sont décrites dans le Tableau 15.

Les tests catalytiques sont réalisés sur un banc gaz synthétique (BGS) du Centre Technique de Lardy de Renault (Figure 25). Ce BGS comprend une veine principale contenant les gaz de fond chauffés ( $N_2$ ,  $O_2$ , et  $CO_2$ ). Les autres gaz polluants sont injectés par six vannes annexes et régulés grâce à des débitmètres massiques. La vapeur d'eau et les hydrocarbures sont alimentés par deux autres veines avec leur régulation propre. L'ensemble des gaz se retrouve au niveau d'une couronne d'injection associée à un mélangeur qui homogénéise la composition du mélange. Une baie d'analyse de gaz permet de connaître en temps réel les concentrations des gaz en amont et en aval de la carotte. Un passeur d'échantillon permet d'analyser jusqu'à 6 carottes par séquence. Le pilotage et l'acquisition des résultats se font via le logiciel MORPHEE.



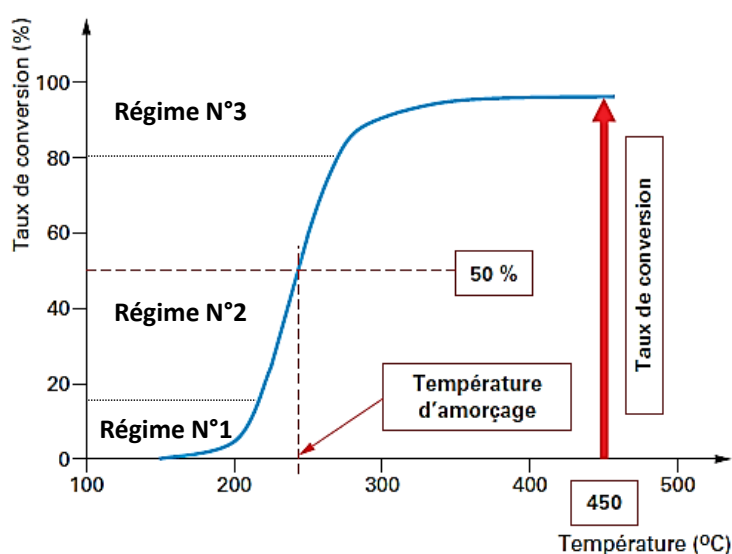
**Figure 25 : Schéma de principe d'un banc gaz synthétique du Centre Technique de Lardy de Renault.**

Le test catalytique qui a été réalisé sur l'ensemble des monolithes *washcoatés* au cours de cette thèse est le test de *light-off* (LO). C'est un moyen rapide et économique pour évaluer la vitesse d'amorçage d'un catalyseur lors d'un démarrage à froid. En effet, une grande partie des polluants est émise dans ces premières secondes quand les gaz sont encore froids. Il consiste à mesurer le taux de conversion d'un polluant donné en fonction de la température. Les conditions dans lesquelles les tests catalytiques sont réalisés sur les BGS de Renault sont indiquées dans le Tableau 16.

**Tableau 16 : Conditions d'un test de *light-off* pour un *DOC* (\*, d'après [87]).**

Vitesse volumique horaire (VVH)	55 000	h <sup>-1</sup>
Rampe thermique	20	°C.min <sup>-1</sup>
Température initiale	80	°C
Température finale	400	°C
Durée totale du test (3 essais)	1,5	h
Proportion CO <sub>2</sub>	4	% vol.
Proportion H <sub>2</sub> O	4	% vol.
Proportion O <sub>2</sub>	14	% vol.
Concentration CO	1500	ppm
Concentration HC totale :	430	ppm
dont 7 % vol. de méthane ( $T_{50}\text{CH}_4 \sim 515\text{ °C}$ )*	30	ppm
dont 28 % vol. de propène ( $T_{50}\text{C}_3\text{H}_6 \sim 185\text{ °C}$ )*	120	ppm
dont 45,5 % vol. de toluène ( $T_{50}\text{C}_7\text{H}_8 \sim 216\text{ °C}$ )*	84	ppm
dont 19,5 % vol. de décane ( $T_{50}\text{n-C}_{10}\text{H}_{22} \sim 250\text{-}285\text{ °C}$ )*	196	ppm
Concentration NOx :	100	ppm
dont 100 % vol. de NO	100	ppm

La Figure 26 présente un profil caractéristique d'une courbe de *LO* sur laquelle trois principaux régimes sont observables. Le premier correspond à des taux de conversion des réactifs très faibles (< 10-15 %) car il est contrôlé par le nombre de sites actifs (cinétique chimique), alors que celle du second régime est limitée par la diffusion des gaz dans la porosité du *washcoat* (cinétique physique). C'est généralement dans cette gamme de températures que l'amorçage des catalyseurs a lieu. Les températures d'amorçage correspondant à un taux de conversion de 50 et 80 % pour le CO et les HC sont notées  $T_{50}\text{CO}$  et  $T_{80}\text{HC}$ , respectivement. A plus haute température, le troisième régime est régi par les transferts de masse et de chaleur dans le volume du *washcoat* (thermodynamique).



**Figure 26 : Evolution de la conversion catalytique en fonction de la température mesurée au cours des tests de *light-off* sur BGS, d'après [9].**

## 2.4. Etude d'un *DOC* de référence

### 2.4.1. Etude de l'impact de traitements hydrothermaux

Le *DOC* étant le premier catalyseur de la ligne d'échappement des véhicules Diesel, il est le premier en contact avec les gaz émis bruts, et par conséquent il subit plus de dommages que les catalyseurs situés en aval. La nature des gaz d'échappement influence l'étendue de la désactivation, temporaire ou irréversible. Cette dernière peut être sélective et ne viser préférentiellement que certains sites, ou non sélective et toucher tous les sites de la même façon. La conduite sur autoroute conduit essentiellement à une désactivation thermique alors que la conduite en ville favorise l'empoisonnement chimique [189].

L'étude des phénomènes de désactivation est généralement conduite au travers de vieillissements synthétiques accélérés qui visent à simuler un roulage sur véhicule sur une durée plus courte et à faible coût. L'objectif de ces essais consiste à trouver des corrélations entre ces deux types de vieillissement en vue de développer et d'optimiser les futurs catalyseurs [123, 129, 189-191]. Afin d'évaluer l'impact d'un traitement hydrothermal sur les propriétés physico-chimiques ainsi que sur les performances catalytiques, un *DOC* commercialisé et désigné par la société Renault comme référence, a été étudié sous trois états :

- neuf après calcination, sans prétraitement de réduction, noté *DOC* « frais » ;
- vieilli artificiellement à 750 °C pendant 5 h sous une atmosphère hydrothermale décrite dans le Tableau 15 du § 2.2 (p.61), noté *DOC* « vieilli » ;
- après un roulage de 100 000 km sur véhicule, noté *DOC* « 100 000 km ».

D'après les données du fournisseur, ce *DOC* est un catalyseur bimétallique Pt-Pd supporté sur un substrat monolithique en cordiérite à architecture en nid d'abeilles (Société N.G.K. Ceramics Europe SA, Belgique). Ce dernier possède une densité de canaux de 400 *cpsi* et une épaisseur de paroi de canal de 4,3 *milli-inch* soit environ 0,1 mm (Figure 27-a). La teneur totale en métaux du groupe du platine (*PGM* pour *Platinum Group Metals*) est de 90 *g.ft*<sup>-3</sup>, avec un ratio massique Pt:Rh de 3:2:0.

La phase catalytique, ou *washcoat*, déposée en deux couches sur le substrat monolithique en cordiérite, présente une porosité ouverte d'environ 30 % (Figure 27-b). L'épaisseur totale de *washcoat* déposée varie de 100 à 150 µm dans les coins et de 50 à 100 µm sur les parois des canaux.



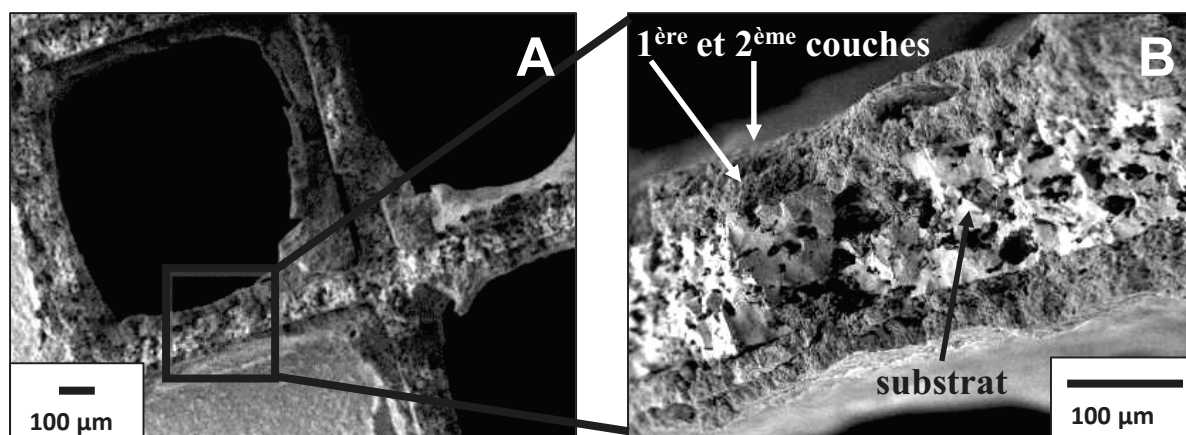


Figure 27 : Images MEB-FEG A) d'un canal et B) de la paroi d'un canal d'un *DOC*.

## 2.4.2. Impact sur les propriétés physico-chimiques de la phase catalytique

### a. Evolution des propriétés chimiques

Le dosage des métaux précieux sur des échantillons de *DOC* entiers broyés a été réalisé par analyses *ICP-OES*. Les ratios massiques Pt/Pd se trouvant dans le Tableau 17 sont en accord avec celui indiqué par l'imprégneur, à savoir Pt/Pd = 1,5. La précision sur les mesures réalisées par *ICP-OES* étant de l'ordre du pourcent, la perte de métaux précieux au cours des différents traitements hydrothermaux peut être considérée comme non significative.

Les phases catalytiques des trois *DOC* ont été décollées du substrat par trempage dans de l'azote liquide, puis dans de l'eau osmosée et soumises aux ultra-sons pendant 5 min à 120 W. Un dosage des métaux précieux a été réalisé sur ces phases catalytiques décollées et a révélé des ratios massiques Pt/Pd légèrement inférieurs à 1,5 (Tableau 18), indiquant que le *washcoat* n'a pu être décollé dans sa totalité.

Tableau 17 : Résultats des analyses *ICP-OES* et *XRF* sur les *DOC* entiers broyés.

<i>DOC</i> entier broyé	Analyses <i>ICP-OES</i>				Analyses <i>XRF</i>		
	Pt (%m.)	Pd (%m.)	Ratio massique Pt/Pd	Total <i>PGM</i> (%m.)	Al (%m.)	Si (%m.)	La (%m.)
<i>DOC</i> frais	0,46	0,31	1,48	0,77	42,56	41,55	0,61
<i>DOC</i> vieilli	0,51	0,34	1,50	0,86	43,88	41,50	0,60
<i>DOC</i> 100 000 km	0,47	0,31	1,51	0,79	43,57	41,12	0,63

**Tableau 18 : Résultats des analyses ICP-OES et XRF sur les phases catalytiques décollées des DOC.**

Phase catalytique décollée du substrat	Analyses ICP-OES				Analyses XRF		
	Pt (%m.)	Pd (%m.)	Ratio massique Pt/Pd	Total PGM (%m.)	Al (%m.)	Si (%m.)	La (%m.)
DOC frais	0,65	0,47	1,38	1,12	-	-	-
DOC vieilli	0,60	0,45	1,33	1,05	-	-	-
DOC 100 000 km	0,62	0,44	1,42	1,06	29,09	53,20	4,70

La teneur massique en lanthane sur *DOC* entier est de 0,6 % en moyenne d'après les analyses *XRF* (Tableau 17), ce qui correspond à 2 %m. par rapport à la phase catalytique décollée. Cependant les analyses réalisées sur cette dernière indiquent une teneur massique de 4,7 % (Tableau 18). L'écart de 2,7 % entre ces deux valeurs peut être dû, soit à une variation de la dispersion du lanthane sur les deux prises d'échantillon, soit à la présence de résidus du substrat en cordiérite lors du décollage de la phase catalytique. L'erreur de mesure peut être encore plus importante dans le cas des dosages des éléments Si et Al puisqu'ils sont également présents dans le substrat en cordiérite.

A partir des dimensions d'un monolithe de *DOC* 100 000 km, il a été possible de calculer la teneur totale réelle en métaux précieux par volume de *DOC*, comme indiqué dans le Tableau 18. Les teneurs en *PGM* calculées à partir du *DOC* 100 000 km sont de 98 et 42  $g.ft^{-3}$  pour le *DOC* entier broyé et sa phase catalytique décollée, respectivement, contre 90  $g.ft^{-3}$  indiqués par l'imprégnateur, dont les valeurs en *PGM* présentent une incertitude de 5 %m.. Cette comparaison permet de mettre en évidence que les résultats des dosages réalisés sur *DOC* broyé sont plus proches des données du fournisseur que ceux réalisés sur la phase catalytique décollée. Il semblerait que celle-ci contienne moins de la moitié de la teneur totale en métaux précieux. L'autre moitié se trouverait donc sur la première couche de *washcoat* déposée, plus difficile à décoller. En conséquence, tous les dosages en métaux précieux des *DOC* préparés dans le cadre de ces travaux, ont par la suite été réalisés sur des échantillons de monolithes *washcoatés* entiers broyés. De plus, la teneur massique réelle en métaux précieux par rapport à la masse de *washcoat* déposée a pu être déduite de ces données. Le *DOC* 100 000 km contient 2,5 %m. de métaux précieux par rapport à la masse totale de phase catalytique ou *washcoat*, qui représente environ 32 % de la masse totale du *DOC*.

**Tableau 19 : Résultats obtenus à partir des analyses ICP-OES réalisées sur le DOC 100 000 km.**

<i>DOC</i> 100 000 km	Volume du <i>DOC</i> ( $ft^3$ )	Masse du substrat (g)	Masse du <i>DOC</i> (g)	Ratio massique <i>washcoat</i> / substrat	Pt (%m.)	Pd (%m.)	Ratio massique Pt/Pd	<i>PGM</i> (%m.)	Masse de <i>PGM</i> (g)	Teneur en <i>PGM</i> ( $g.ft^{-3}$ )	Ratio massique <i>PGM</i> / <i>washcoat</i>
<i>DOC</i> entier broyé	0,01	91	134	32	0,47	0,31	1,51	0,79	1,05	98	2,46
Phase catalytique décollée du substrat	-	-	-	-	0,62	0,44	1,42	1,06	0,45	42	1,06

Des échantillons de *DOC* entiers broyés ont ensuite été analysés par diffraction des rayons X afin d'identifier les phases cristallines en présence (Figure 28). La phase cordiérite  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  correspondant au substrat est facilement identifiable sur l'ensemble des profils de diffraction (*JCPDS* 13-2784). En revanche, les pics de diffraction indexés par un trait vertical, correspondant à des phases contenant les éléments Pt et/ou Pd, ressortent à des valeurs de  $2\theta$  très proches et sont convolués avec ceux de l'alumine contenue dans la phase catalytique. Il est par conséquent difficile de déterminer avec certitude les différentes phases qui constituent la phase catalytique. Les pics de diffraction indexés par un triangle correspondent à de l'alumine de structure cristalline cubique à faces centrées (*JCPDS* 04-0787), celui indexé par un astérisque à du lanthane (*JCPDS* 02-2533) et ceux indexés par un carré à de la silice (*JCPDS* 13-3639).

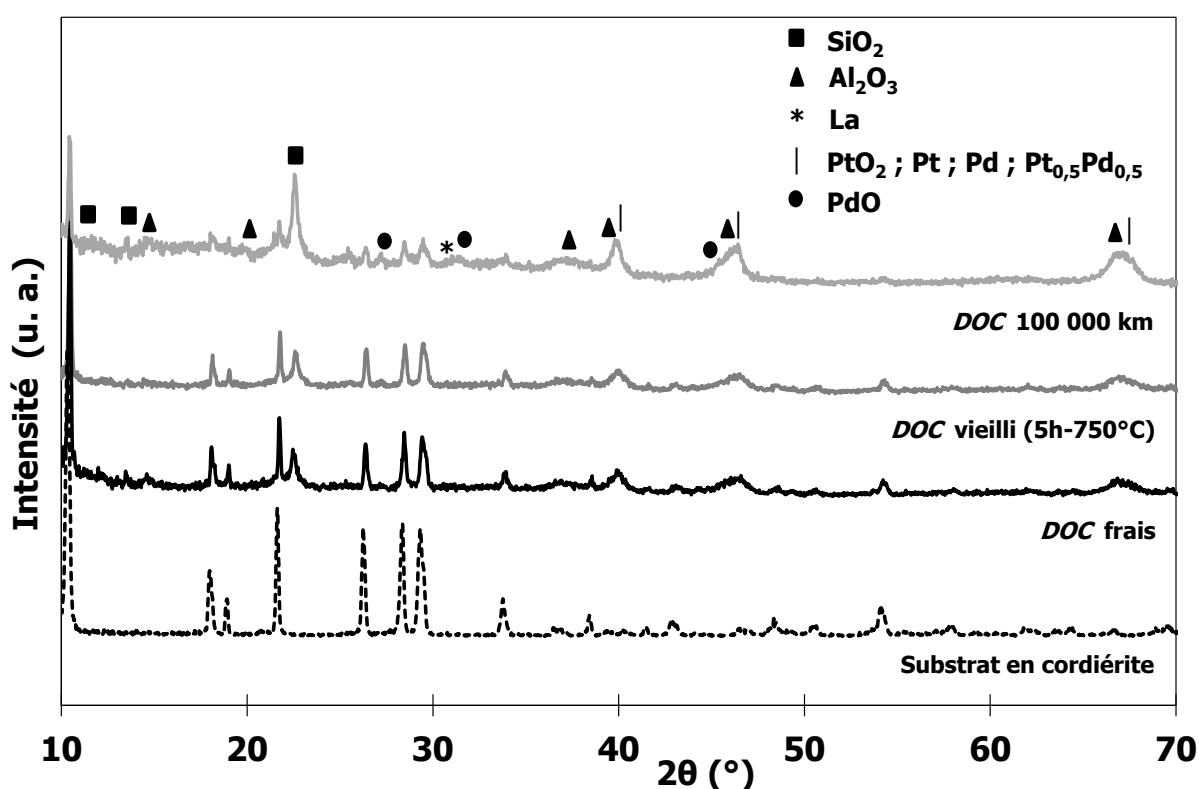


Figure 28 : Diffractogrammes X du substrat monolithique et des *DOC* frais, vieilli et 100 000 km.

Les pics indexés par un trait vertical peuvent correspondre aux phases suivantes : le platine métallique  $\text{Pt}^0$  (*JCPDS* 01-0112), le palladium métallique  $\text{Pd}^0$  (*JCPDS* 46-1043), le dioxyde de platine  $\text{PtO}_2$  (*JCPDS* 13-1162), des alliages de Pt et de Pd (par exemple,  $\text{Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ , *JCPDS* 01-0001), des solutions solides avec l'alumine ou des complexes surfaciques de type Pt-Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_{3-x}$ . En revanche, les pics indexés par un rond, correspondant au monoxyde de palladium  $\text{PdO}$  (*JCPDS* 01-2428), ressortent à des valeurs de  $2\theta$  différentes de celles des phases repérées par un trait vertical.  $\text{PdO}$  est donc la seule phase contenant un métal précieux qui soit identifiable avec certitude par DRX. Des analyses par *XPS* ont également été réalisées pour valider la présence d'oxydes de Pt et de Pd, mais leur présence n'a pas pu être détectée du fait des faibles teneurs en *PGM* et des phénomènes de charge.

Les pics de diffraction correspondant à la phase alumineuse et à celles contenant du Pt et/ou du Pd s'affinent davantage après un roulage de 100 000 km qu'après un vieillissement hydrothermal à 750 °C pendant 5 h. Cet affinement peut correspondre à la cristallisation de l'alumine, comme mentionné précédemment, mais également à la coalescence des particules de la phase active et à la formation de *clusters* cristallisés.

## b. Evolution de la surface spécifique

Les résultats des mesures de physisorption d'azote, regroupés dans le Tableau 20, montrent une diminution de la surface spécifique de 33 et 42 % par rapport au *DOC* frais pour les *DOC* vieilli et 100 000 km, respectivement. Cet écart de 11 % montre que les conditions de vieillissement hydrothermal en four (5 h - 750 °C) ne sont pas tout à fait représentatives de celles d'un roulage de 100 000 km, en termes d'abattement de surface spécifique.

**Tableau 20 : Résultats des mesures de physisorption d'azote sur la phase catalytique du *DOC*.**

Phase catalytique décollée du substrat	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume moyen des pores BJH (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Taille moyenne des pores BJH (nm)
<i>DOC</i> frais	199	0,5	9,2
<i>DOC</i> vieilli	135	0,3	9,5
<i>DOC</i> 100 000 km	117	0,3	11,2

Cet abattement de surface spécifique a pu être mis en corrélation avec les images prises au *HRTEM* observables sur la Figure 29, où les points noirs correspondent aux particules contenant du Pt et/ou du Pd. L'alumine se présente sous forme d'aiguilles, indiquées par des flèches sur la Figure 29-a et la zéolithe sous forme de sphérules de 25 nm de diamètre en moyenne, entourées en blanc sur les Figure 29-b, 29-c, 29-d et 29-f. Les sphérules de zéolithe ne présentent aucune évolution de leur microstructure après le vieillissement hydrothermal et le roulage de 100 000 km. En revanche, les Figure 29-c et 29-d montrent des zones du support alumineux totalement cristallisées. Ces observations sont en accord avec les résultats des analyses par DRX et par physisorption d'azote, et confirment que l'abattement de la surface spécifique est dû à un phénomène de frittage des particules d'alumine.

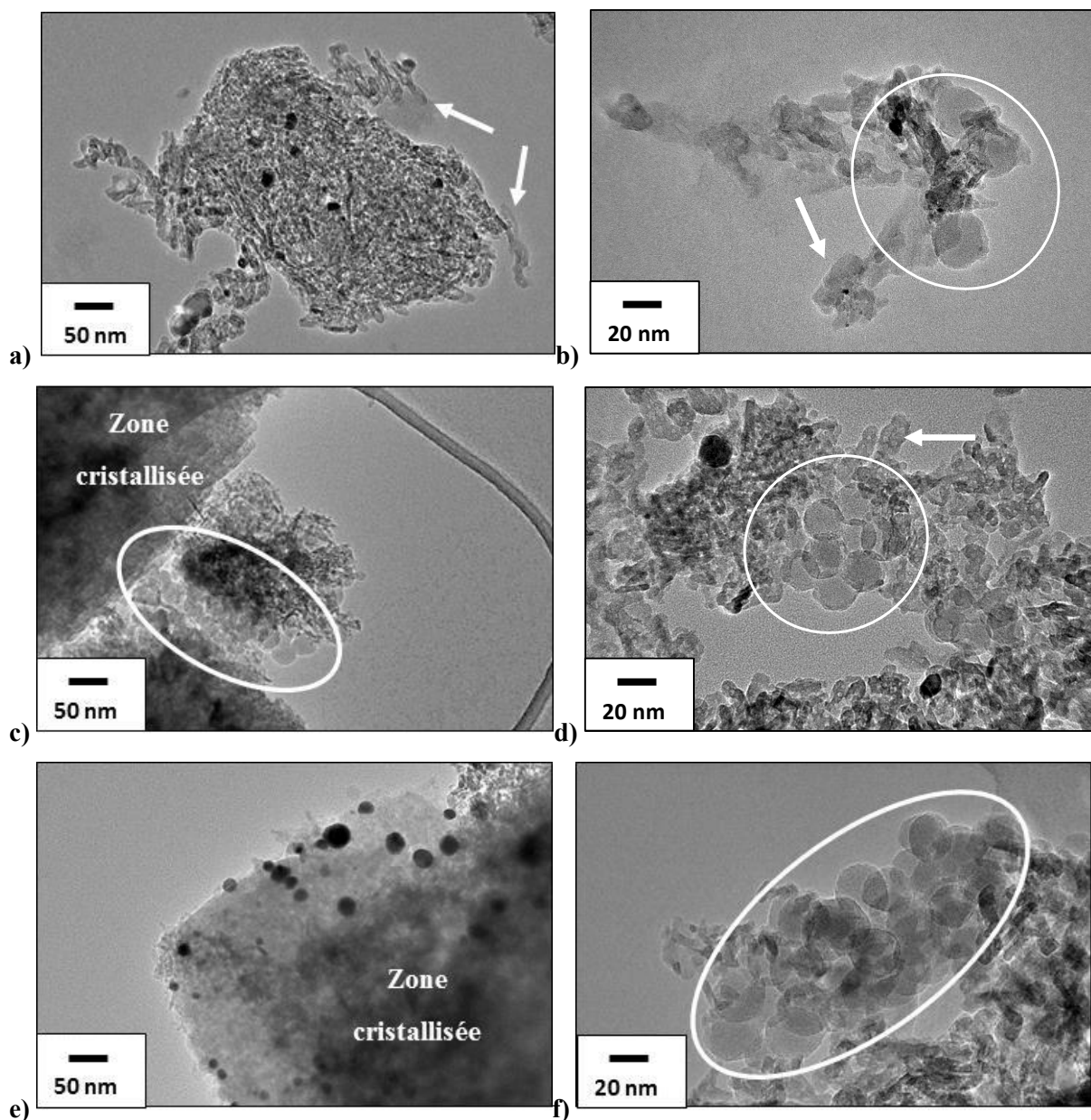


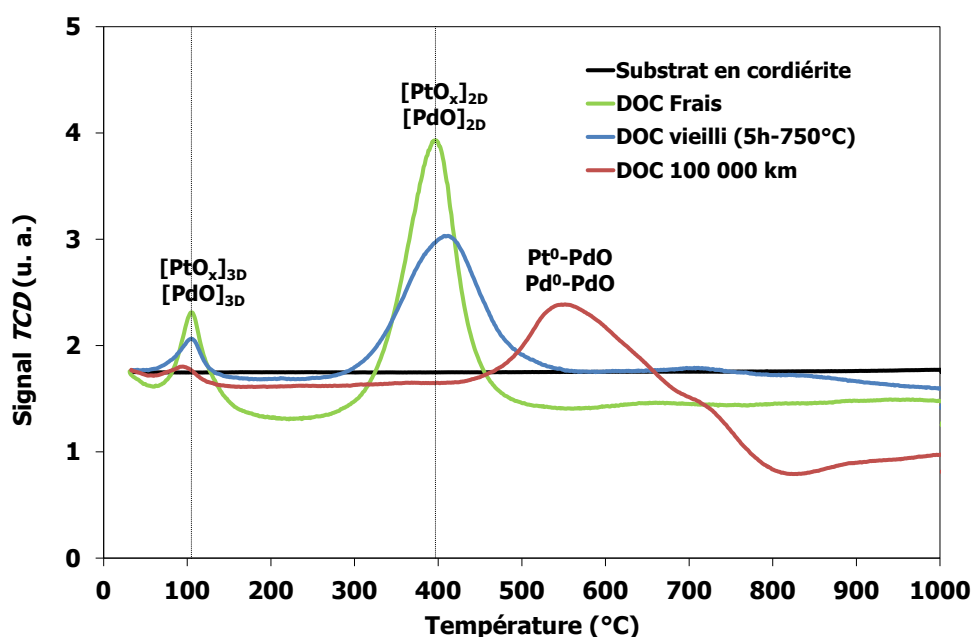
Figure 29 : Images *HRTEM* d'un *DOC* a) et b) frais, c) et d) vieilli, e) et f) 100 000 km.

### c. Evolution de la surface métallique accessible

Afin de pouvoir déterminer l'accessibilité métallique de ces phases catalytiques, il a fallu au préalable déterminer leur réductibilité en température. D'après la littérature, l'allure des courbes de réduction en température programmée dépend fortement de la teneur et du type de sels métalliques précurseurs [185, 192, 193], des températures de calcination du support seul et de la phase catalytique [194], du matériau support [187, 195, 196], ainsi que du protocole de réduction [197]. Les profils de *TPR* des *DOC* frais, vieilli et 100 000 km, présentés sur la Figure 30, indiquent la présence de deux principaux pics de réduction.

Le premier, situé autour de 100 °C dans le cas du *DOC* frais, correspond à la réduction des oxydes à la fois de Pt et de Pd faiblement liés au support et se présentant sous la forme de particules en 3D (cf. § 1.2.3.b, p.34). La diminution de l'intensité de ce premier pic sur les profils de *TPR* des *DOC* vieilli et 100 000 km par rapport à celle du *DOC* frais, indique une diminution de la proportion d'espèces oxydées de Pt et Pd. Cela s'explique, d'une part, par l'augmentation de taille de ces dernières par migration et coalescence ( $T_{\text{Tamman PtO}_2} = 89\text{ °C}$  ;  $T_{\text{Tamman PtO}} = 140\text{ °C}$  ;  $T_{\text{Tamman PdO}} = 239\text{ °C}$ ) et d'autre part, par leur décomposition au cours du vieillissement à 750 °C et du roulage ( $T_{\text{Décomposition PtO}_2} = 450\text{ °C}$  ;  $T_{\text{Décomposition PtO}} = 550\text{ °C}$  ;  $T_{\text{Décomposition PdO}} = 750\text{ °C}$ ).

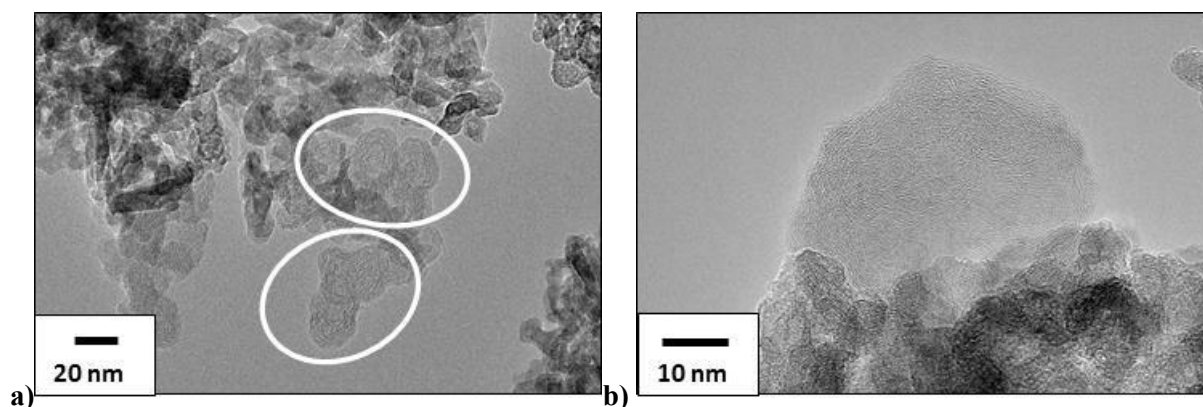
Le second pic de réduction, se situant autour de 400 °C sur le profil de *TPR* du *DOC* frais, correspond à la réduction des oxydes de Pt et de Pd se trouvant en forte interaction avec le support et dont la forme se rapproche de celle de particules en 2D (cf. § 1.2.3.b, p.34) [115]. Sur les profils de *TPR* des *DOC* vieilli et 100 000 km, ce pic est décalé vers les hautes températures indiquant la présence d'espèces plus difficilement réductibles. Ces dernières peuvent être des alliages ou de *clusters* bimétalliques tels que  $\text{Pt}^0\text{-PdO}$ , formés par la coalescence du  $\text{Pt}^0$  dès 741 °C et du PdO jusqu'à 750 °C. Elles peuvent également correspondre à des solutions solides telles que  $\text{PtAl}_2\text{O}_4$  [198] ou  $\text{PdAl}_2\text{O}_4$  [60] engendrées par des interactions métal-support fortes.



**Figure 30 : Profils de *TPR* du substrat en cordiérite et des *DOC* frais, vieilli et 100 000 km.**

Le fait qu'il n'y ait pas de dédoublement des pics de réduction indique qu'il n'y a pas de modification majeure des interactions entre Pt et Pd, donc pas de formation d'alliages. De plus, l'absence de pic négatif autour de 70 °C, correspondant à la décomposition d'hydrures de Pd, permet également de conclure qu'il n'y a pas eu formation d'alliages de Pt-Pd [199]. En effet, l'interaction du Pd avec un autre métal peut inhiber sa capacité à former  $\text{PdH}_2$  [200]. Sur le profil de *TPR* du *DOC*

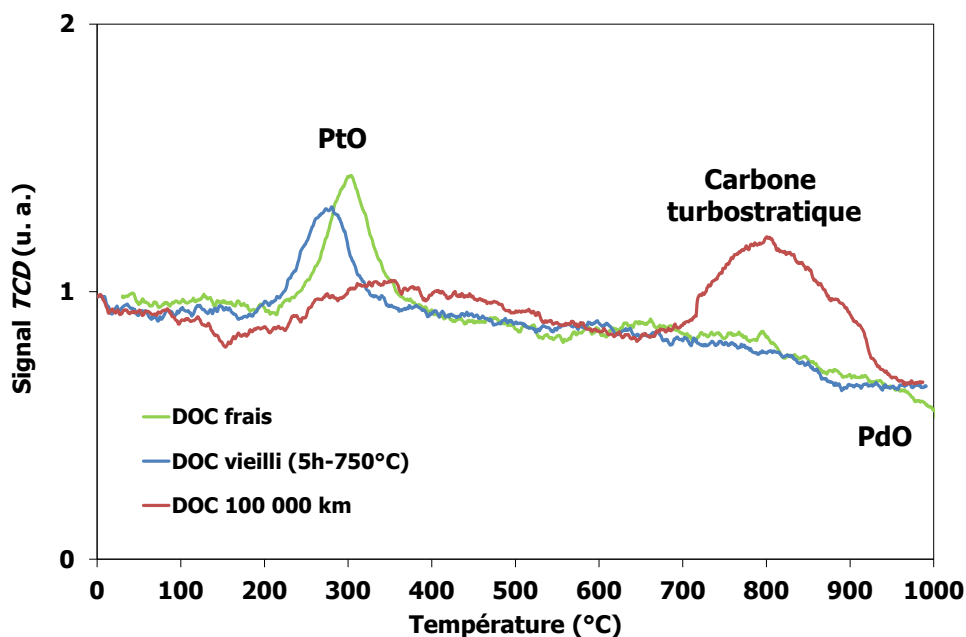
100 000 km, il y a par ailleurs, un relargage de  $H_2$  à partir de 700 °C, qui correspond à la décomposition de suies Diesel, connues sous le nom de carbone turbostratique, dont les sphérules ont été observées au *HRTEM* et sont entourées en blanc sur la Figure 31 [201].



**Figure 31 : Images *HRTEM* de particules de suies Diesel observées sur le *DOC* 100 000 km.**

Les *DOC* ont également subi des oxydations programmées en température afin d'évaluer leur état d'oxydation (Figure 32). Les *DOC* frais et vieilli présentent une consommation d'oxygène entre 200 et 350 °C correspondant à l'oxydation de PtO en PtO<sub>2</sub>. Cela sous-entend que les *DOC* frais et vieilli ne seraient *a priori* pas totalement oxydés. Le *DOC* frais aurait subi une pré-réduction et les oxydes de Pt et de Pd du *DOC* vieilli se seraient partiellement décomposés au cours du vieillissement à 750 °C, d'où leur ré-oxydation.

En revanche, le profil de *TPO* du *DOC* 100 000 km présente un léger relargage entre 100 et 200 °C, suivi d'une légère consommation jusqu'à 500 °C, indiquant que les oxydes de Pt ne seraient pas totalement réduits lors d'un roulage de 100 000 km.

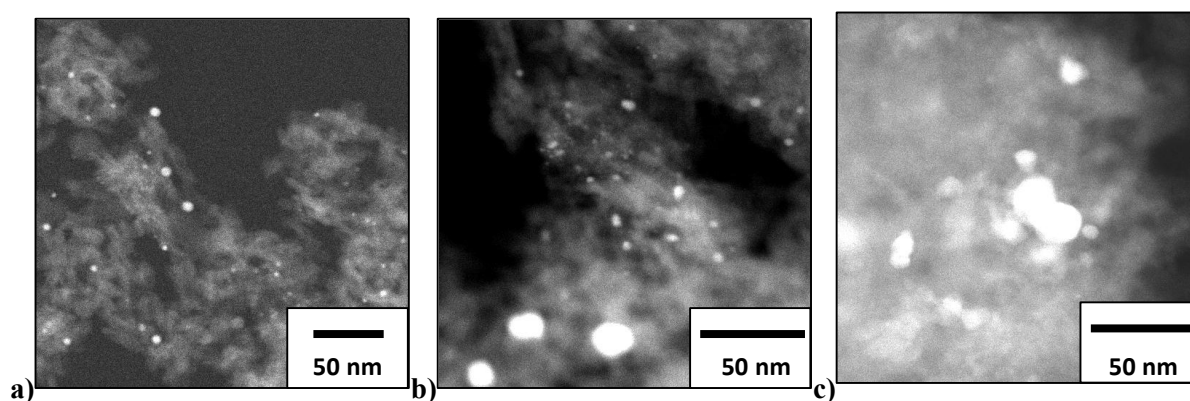


**Figure 32 : Profils de *TPO* des *DOC* frais, vieilli et 100 000 km.**



Par ailleurs, le pic positif observable entre 700 et 900 °C, suivi d'un pic négatif jusqu'à 1 000 °C, correspond à la superposition de deux phénomènes de décomposition. Le premier est associé à la décomposition des suies Diesel (cf. Figure 30) et donc à la consommation d'oxygène. Le second phénomène est lié à la décomposition des oxydes de Pd et devient prépondérant devant la décomposition des suies à partir de 900 °C, d'où le pic négatif jusqu'à 1 000 °C.

Les phases catalytiques des trois *DOC* ont préalablement été réduites sous argon hydrogéné avant d'être observées au *HRSTEM*, afin d'évaluer la taille moyenne des particules à l'état métallique et de pouvoir la comparer à celle mesurée par chimisorption de H<sub>2</sub>. En mode champ sombre (*HRSTEM-HAADF*), le contraste chimique est fonction du nombre atomique. Sur la Figure 33, les points blancs correspondent donc à des espèces riches en platine et/ou palladium et les zones moins brillantes, au support alumineux. Contrairement au *DOC* frais, les *DOC* vieilli et 100 000 km présentent deux populations distinctes de taille de particules.



**Figure 33 : Images *HRSTEM-HAADF* des *DOC* a) frais, b) vieilli et c) 100 000 km.**

A l'état frais, les plus petites particules ( $\sim 1$  nm) sont riches en platine et les plus grosses ( $\sim 5$  nm) en palladium, d'après les pointés *EDX* réalisés. Après vieillissement hydrothermal ou roulage, les particules sont majoritairement bimétalliques. Pour un facteur stœchiométrique H/M égal à 2/1 (avec H = H<sub>2</sub> et M = Pt et/ou Pd), la taille moyenne des particules obtenue est proche de celle correspondant à la population des plus petites particules mais ne tient pas compte des *clusters* qui peuvent se former par coalescence (Tableau 21). Afin de prendre en compte les deux populations de taille de particules, le facteur H/M a donc été fixé à 1/1.



**Tableau 21 : Résultats des mesures de la taille moyenne des particules métalliques par chimisorption de H<sub>2</sub> et par analyse d'images *HRSTEM-HAADF*.**

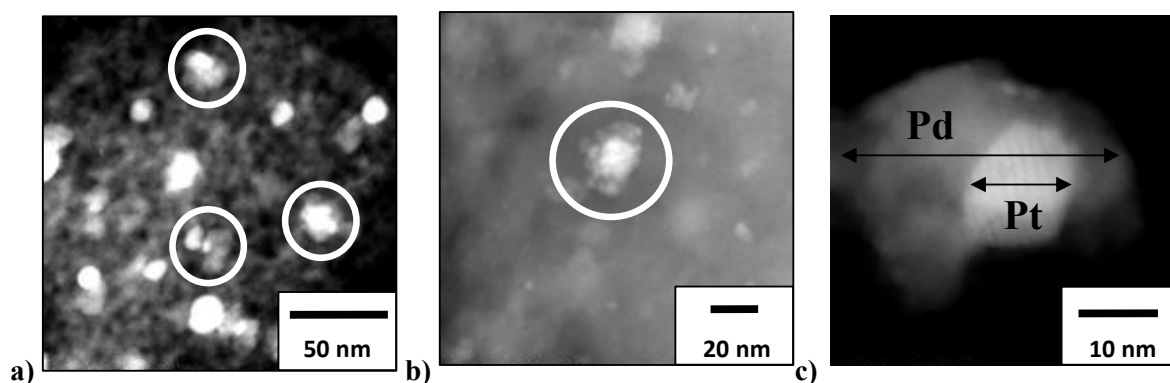
<i>DOC</i>	Taille moyenne des particules métalliques de Pt et Pd (nm)			
	Chimisorption de H <sub>2</sub>		<i>HRSTEM-HAADF</i>	
	H/M = 1/1	H/M = 2/1	Particules métalliques	Clusters métalliques
Frais	7,2	3,6	5,0	10-15
Vieilli	10,8	4,9	7,5	15-20
100 000 km	13,9	6,9	10,0	20-25

Les résultats des analyses de chimisorption de H<sub>2</sub> présentés dans le Tableau 22 mettent en évidence une importante diminution de la surface métallique développée, soit 35 et 48 % pour les *DOC* vieilli et 100 000 km par rapport au *DOC* frais, respectivement.

**Tableau 22 : Résultats de physiorption de N<sub>2</sub> réalisées sur les *DOC* frais, vieilli et 100 000 km.**

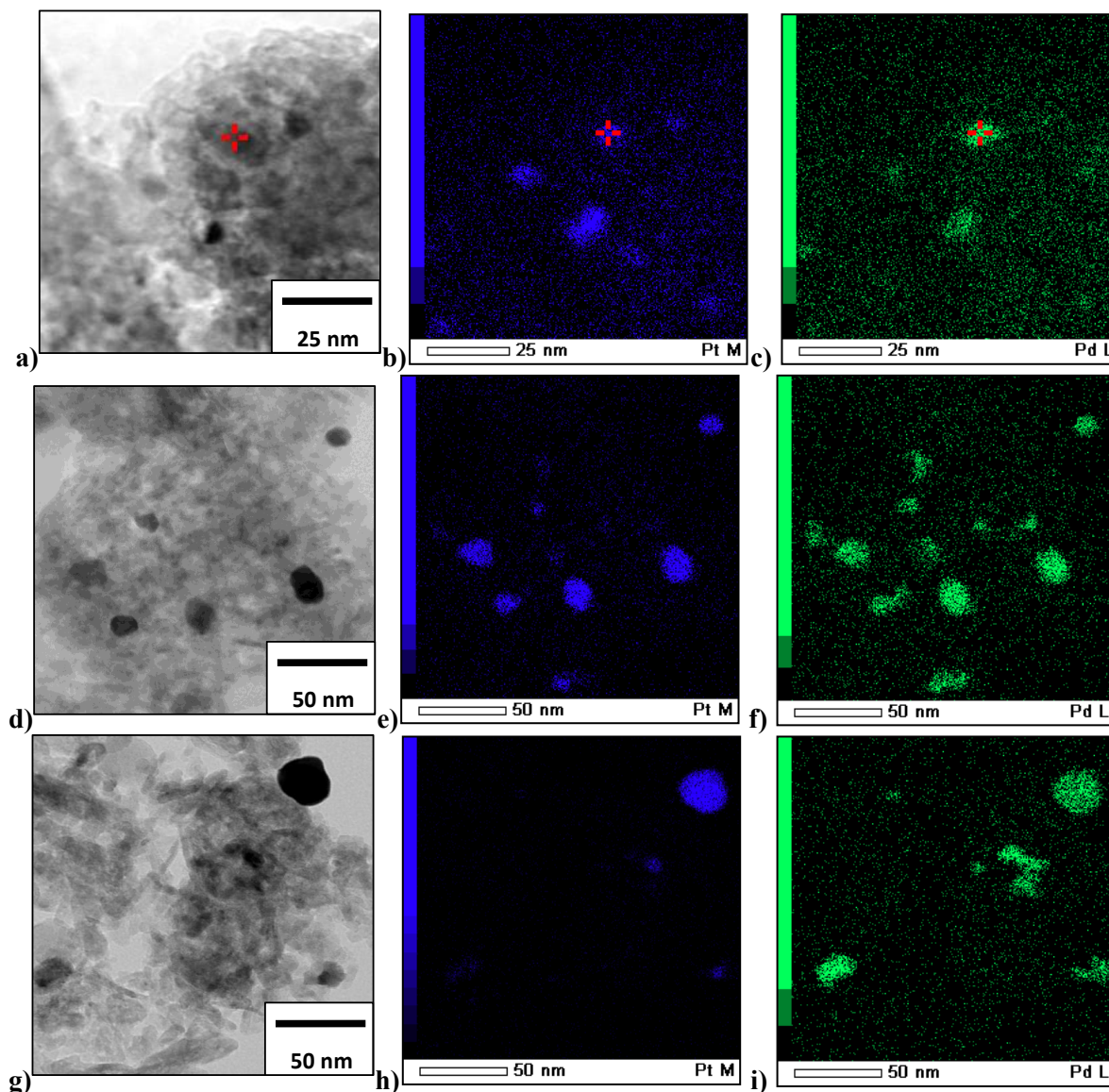
<i>DOC</i>	Taux de dispersion métallique (%)	Surface métallique développée (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> de métal)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)
Frais	16	52	7
Vieilli	11	34	11
100 000 km	8	27	14

La Figure 34 présente des images prises en mode *HRSTEM-HAADF* de la phase catalytique décollée du *DOC* 100 000 km observé sans réduction préalable. Des pointés *EDX* ont été réalisés sur les particules entourées en blanc sur les Figure 34-a et 34-b et un agrandissement est observable sur la Figure 34-c, présentant un cœur plus brillant que la périphérie. Il s'avère que la présence de platine est détectée au centre de la particule alors que celle du palladium est détectée sur le pourtour.



**Figure 34 : Images *HRSTEM-HAADF* de la phase catalytique décollée du *DOC* 100 000 km.**

Par ailleurs, des cartographies X ont été réalisées en mode *HRSTEM* afin de déterminer les éléments constitutifs des particules métalliques se formant au cours du vieillissement. Le platine y ressort en bleu et le palladium en vert. Les images de la Figure 35 révèlent la présence de *clusters* sphériques riches en platine, entourés de *clusters* plus clairsemés riches en palladium sur les *DOC* vieilli et 100 000 km. D'après les profils de DRX et de *TPO/TPR*, corrélés aux données de la littérature, ces *clusters* bimétalliques résulteraient de la ségrégation du PdO autour du platine du fait de son énergie d'enthalpie inférieure lui conférant une plus grande mobilité que Pt<sup>0</sup> [123, 126, 127, 129]. Ce phénomène est davantage prononcé sur le *DOC* 100 000 km, ce qui sous-entend que les températures auxquelles il a été soumis sont suffisamment élevées pour que les oxydes de Pt se décomposent ( $T_{\text{Décomposition PtO}} = 550\text{ °C}$  ;  $T_{\text{Décomposition PtO}_2} = 450\text{ °C}$ ) et se transforment en platine métallique, mais suffisamment faibles pour que le PdO migre et coalesce à la surface du support sans se décomposer (entre 240 et 750 °C).



**Figure 35 : Cartographies X du platine en bleu et du palladium en vert, réalisées en mode *HRSTEM* sur les *DOC* a), b) et c) frais, d), e) et f) vieilli et g), h) et i) 100 000 km.**

### 2.4.3. Impact sur les performances catalytiques

Le *DOC* de référence a été testé sur un BGS de Renault reproduisant les conditions d'émissions d'un véhicule Diesel à l'échappement, précisées dans le Tableau 16 du § 2.3 (p.63). Il s'agit d'étudier l'impact de traitements hydrothermaux sur les performances catalytiques du *DOC* en termes d'oxydation du CO, des HC et de NO au travers de tests de *LO*.

#### a. Oxydation du CO

D'après la Figure 36, la réaction de conversion du CO sur le *DOC* frais débute vers 100 °C avec un taux de conversion d'environ 20 %. Les taux de conversion inférieurs à 15 % correspondent au régime cinétique, directement relié au nombre de sites actifs accessibles à la surface du catalyseur. Au-dessus d'un taux de conversion de 15 %, c'est le régime de diffusion des gaz au sein de la microstructure du support qui prime. Pour des taux de conversion supérieurs à 80 %, l'influence des paramètres extrinsèques au catalyseur (flux, température, mélange réactionnel) est prépondérante.

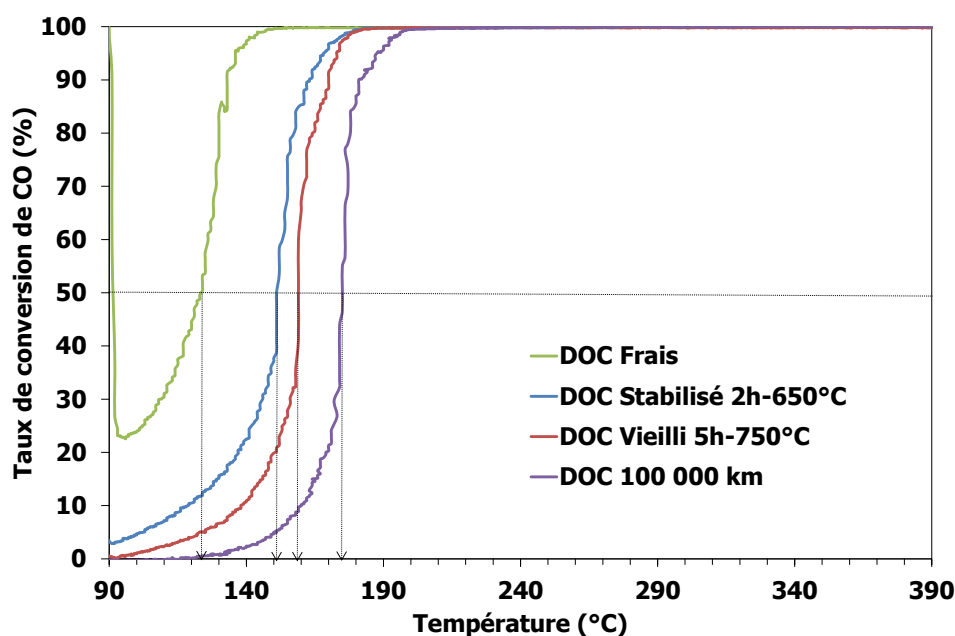


Figure 36 : Courbes de *LO* de la conversion du CO sur les *DOC* frais, stabilisé, vieilli et 100 000 km.

Après traitement hydrothermal, les courbes de *LO* du *DOC* se décalent vers les hautes températures de 28, 36 et 67 °C après 2 h à 650 °C, 5 h à 750 °C et après un roulage de 100 000 km sur véhicule, respectivement. L'incertitude sur la mesure de la température étant de 5 °C, le *DOC* présente donc une stabilité similaire en termes de conversion du CO entre les états stabilisé et vieilli. En revanche, le *DOC* 100 000 km présente une  $T_{50CO}$  décalée de 31 °C vers les hautes températures par rapport au vieillissement à 750 °C. Ceci pourrait s'expliquer par une coalescence de la phase active plus prononcée dans le cas du *DOC* 100 000 km, ce qui est en accord avec les résultats de

chimisorption présentés dans le Tableau 21 du § 2.4.2.c (p.70). Le vieillissement hydrothermal n'est donc pas totalement représentatif d'un roulage de 100 000 km en termes de conversion du CO.

## b. Oxydation des HC

L'ensemble des courbes de conversion des HC présente une chute de la conversion de 80 à 130 °C, suivie d'un pic de conversion, entouré en pointillés sur la Figure 37, correspondant au relargage des HC lourds par les zéolithes. La courbe du *DOC* 100 000 km présente une forte atténuation du relargage des HC probablement due à l'altération des propriétés d'adsorption de la zéolithe (cf. Figure 29-f du § 2.4.2.b, p.69). A partir de 190 °C, les courbes de *LO* adoptent une allure asymptotique et celles des *DOC* frais et stabilisé sont quasiment superposées. Les courbes de *LO* des *DOC* vieilli et 100 000 km présentent un taux de conversion des HC similaires entre 190 et 230 °C. Au-dessus de 230 °C, la courbe de *LO* du *DOC* vieilli se rapproche de celles des *DOC* frais et stabilisé, supérieures de 10 % à celle du *DOC* 100 000 km.

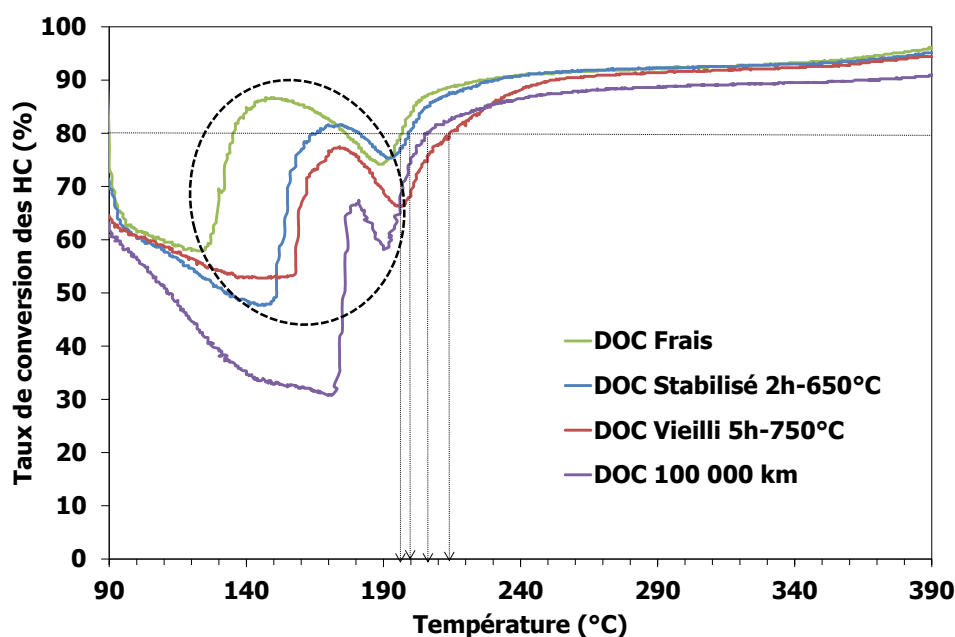
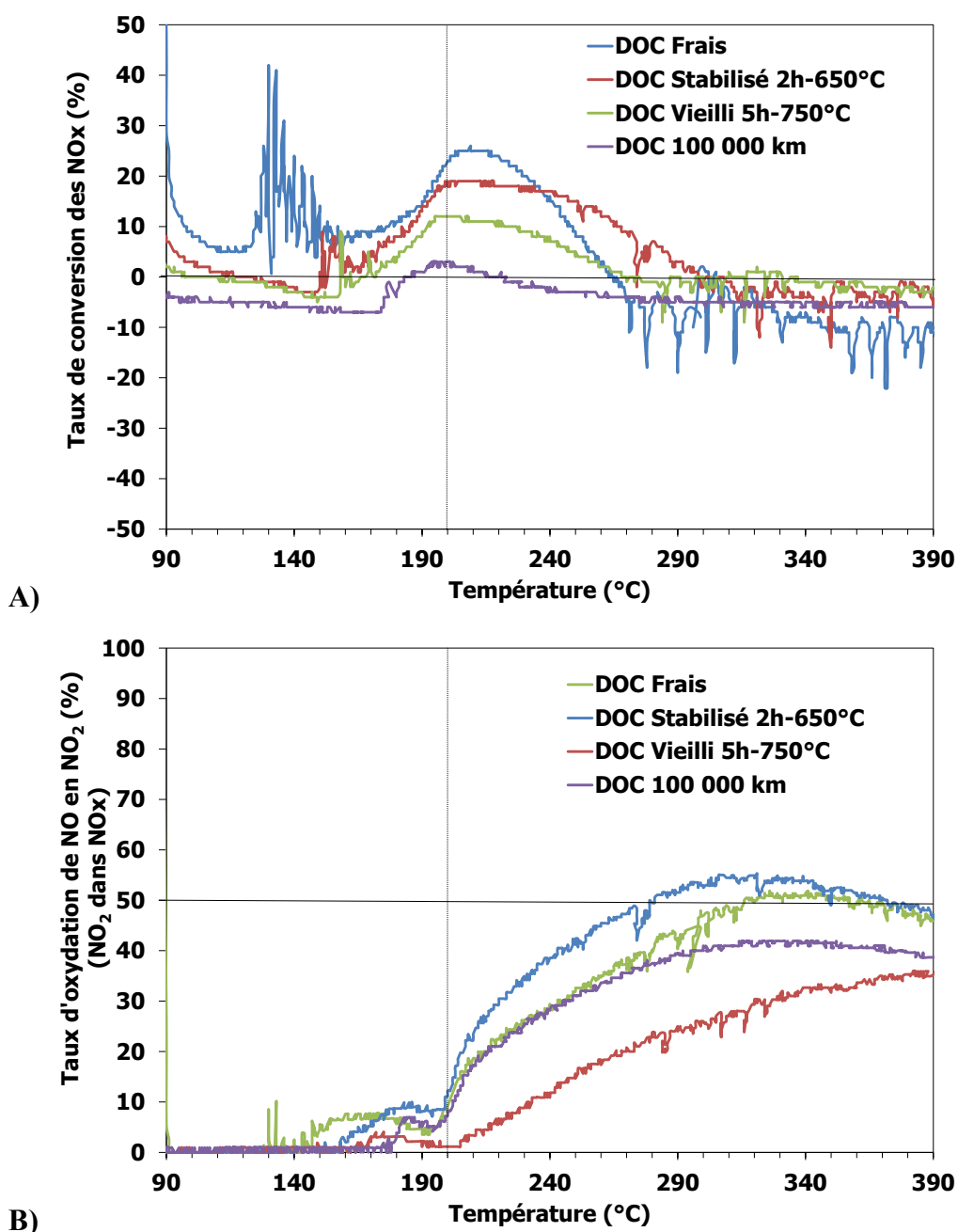


Figure 37 : Courbes de *LO* de la conversion des HC sur les *DOC* frais, stabilisé, vieilli et 100 000 km.

## c. Traitement des NOx

La conversion des NOx (en N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NO<sub>2</sub>) débute vers une température de 125 °C proche de la *T*<sub>50</sub>CO du *DOC* frais, puis redémarre autour de 160 °C sur l'ensemble des *DOC* pour s'arrêter autour de 300 °C (Figure 38-A). Les courbes d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> démarrent autour de 200 °C pour l'ensemble des *DOC* (Figure 38-B). Il est intéressant de constater que cette température coïncide avec la diminution de la conversion des NOx. NO<sub>2</sub> est donc le produit majoritaire de la conversion de

NO pour des températures supérieures à celle à laquelle la conversion de NO est maximale, soit entre 200 et 220 °C.



**Figure 38 : A) Courbes de LO de conversion des NOx (en N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NO<sub>2</sub>) ; et B) courbes de LO de conversion de NO en NO<sub>2</sub> (NO<sub>2</sub> dans NOx), sur les DOC frais, stabilisé, vieilli et 100 000 km.**

Par ailleurs, la cinétique d'oxydation de NO après une stabilisation à 650 °C est supérieure à celle du DOC à l'état frais. Ceci pourrait être dû à la présence de PdO présentant de nombreux sites vacants à leur surface [144]. De plus, après un traitement hydrothermal à 650 °C, les oxydes de platine se sont décomposés, ( $T_{\text{Décomposition}} \text{PtO} = 550 \text{ °C}$  et  $T_{\text{Décomposition}} \text{PtO}_2 = 450 \text{ °C}$ ) laissant ce dernier à l'état réduit, sa forme optimale pour l'oxydation de NO. En revanche, après un vieillissement à

750 °C, le taux d'oxydation de NO a diminué de plus de 20 % par rapport à celui du *DOC* frais du fait de l'importante diminution des oxydes de Pd qui se sont décomposés et de la coalescence des particules de Pt. Après un roulage de 100 000 km, la courbe de conversion de NO en NO<sub>2</sub> est relativement proche de celle du *DOC* frais jusqu'à 280 °C, puis stagne autour de 40 % de conversion jusqu'à 380 °C et finit par se rapprocher de celle du *DOC* vieilli.

#### d. Bilan

D'après le Tableau 23, les écarts entre les  $T_{50CO}$  à l'état frais et après un roulage de 100 000 km sont sept fois plus importants que ceux mesurés entre les  $T_{80HC}$ . La conversion de CO est donc plus impactée par un vieillissement hydrothermal que celle des HC.

Le vieillissement hydrothermal accéléré du *DOC* n'est pas représentatif d'un roulage de 100 000 km sur véhicule en termes de conversion de CO et de NO, en revanche, les taux de conversion des HC sont relativement similaires. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un roulage de 100 000 km corresponde à environ 6 000 h de fonctionnement au cours desquelles le catalyseur subit une désactivation chimique de ses sites actifs par dépôt de suies, en plus d'une désactivation thermique.

**Tableau 23 : Résultats des tests de *LO* de la conversion de CO et des HC.**

	$T_{50CO}$ (°C)				$T_{80HC}$ (°C)			
	Frais	Stabilisé (2h - 650°C)	Vieilli (5h- 750°C)	100 000 km	Frais	Stabilisé (2h- 650°C)	Vieilli (5h- 750°C)	100 000 km
<b><i>DOC</i> de référence chargé à 90 g.ft<sup>-3</sup></b>	<b>123</b>	<b>151</b>	<b>159</b>	<b>190</b>	<b>200</b>	<b>199</b>	<b>214</b>	<b>210</b>

#### 2.4.4. Conclusions

L'étude de l'impact d'un vieillissement hydrothermal sur les propriétés physico-chimiques d'un *DOC* de référence a permis de mettre en évidence plusieurs modifications microstructurales et structurales importantes. Les abattements de surface spécifique mesurés sur les *DOC* vieilli et 100 000 km sont essentiellement dus au frittage des cristallites d'alumine gamma de morphologie aciculaire amenant à une diminution du volume des pores. Les pertes de surface métallique mesurées correspondent à une augmentation de la taille des particules de la phase active par coalescence. Les *clusters* ainsi formés sont majoritairement bimétalliques et présentent, pour certains, un enrichissement en PdO de leur surface pour des températures inférieures à 750 °C. Ces *clusters* Pt<sup>0</sup>-PdO présentent l'avantage de stabiliser sous atmosphère hydrothermale le platine sous sa forme réduite et le Pd à l'état oxydé, qui sont leurs états les plus actifs en termes d'oxydation du CO, des HC et de NO.

Le *DOC* de référence vieilli artificiellement sous atmosphère hydrothermale et le *DOC* ayant subi un roulage de 100 000 km présentent les mêmes types d'altérations que sont le frittage du support et la coalescence de la phase active. Cependant, le *DOC* 100 000 km a subi une désactivation thermique plus importante, du fait de la durée de fonctionnement et non de la température subie, contrairement au *DOC* vieilli. Il a également subi une désactivation supplémentaire par dépôt de suies. Néanmoins, le *DOC* 100 000 km présente des températures de *light-off*, supérieure pour la conversion du CO et quasiment équivalente pour les HC, et un taux de conversion de NO en NO<sub>2</sub> supérieur à celui du *DOC* vieilli 5 h à 750 °C. Dans le cadre de cette thèse, les performances des monolithes *washcoatés* au SPCTS seront comparées à celles du *DOC* de référence à l'état frais, vieilli 5h à 750 °C et après un roulage de 100 000 km.

### 3. SYNTHÈSE D'UN SUPPORT CATALYTIQUE $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ MESO-STRUCTURE

---

#### 3.1. Introduction

Le premier objectif de ces travaux de thèse a été de synthétiser un support catalytique  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  à surface spécifique élevée et de démontrer sa stabilité dans les conditions de fonctionnement d'un *DOC*. Par la suite, il a fallu envisager le *scale-up* de la production de ce support catalytique pour le développement de catalyseurs supportés, ainsi que pour l'élaboration de monolithes *washcoatés* en vue des tests catalytiques. Pour cela, le protocole de synthèse initial a été optimisé afin qu'il soit suffisamment reproductible, simple à mettre en œuvre, rentable et compatible avec la réglementation *REACH*.

Les synthèses par voie sol-gel offrent la possibilité de développer des oxydes complexes de façon simple et reproductible en contrôlant la pureté et l'homogénéité à l'échelle nanométrique [202]. Les nanostructures résultantes, leur degré d'organisation, et leurs propriétés dépendent directement du pH, de la température, de la concentration et de la nature des solvants et des précurseurs organiques et inorganiques mais aussi de la réactivité entre ces composants. Par conséquent, cette voie de synthèse permet l'émergence d'une multitude de familles de matériaux présentant des propriétés très différentes. L'expansion de la chimie douce a permis le développement de réseaux hybrides organiques-inorganiques grâce à l'utilisation d'agents structurants qui ont la capacité de s'auto-assembler pour donner naissance à des matériaux à porosité ordonnée. Selon les conventions *IUPAC* (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) sur la taille des pores, les matériaux poreux peuvent être classés en trois grandes familles : microporeux si le diamètre moyen des pores  $d_p$  est inférieur à 2 nm, méso-poreux si  $2 < d_p < 50$  nm, et macroporeux si  $d_p > 50$  nm [203]. Les matériaux méso-poreux connaissent un essor considérable dans les applications de catalyse grâce à leurs caractéristiques telles qu'une grande surface spécifique, un grand volume poreux, ainsi qu'une porosité régulière et ajustable garantissant l'accessibilité des pores [204].

##### 3.1.1. La synthèse par voie sol-gel

###### a. Généralités

Le principe de base des procédés sol-gel repose sur le processus de solution-gélification utilisant un précurseur inorganique pour former un réseau d'oxyde par succession de réactions d'hydrolyse et de polymérisation-condensation. Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est à l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux, de macromolécules et, selon le



degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents oligomères monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée « sol » [205]. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravité. En pratique, pour définir convenablement les dispersions ou solutions colloïdales, les dimensions des particules doivent être inférieures à 1 µm. Au-dessus de cette taille, il s'agit de suspensions colloïdales.

Les éléments à partir desquels il est possible d'obtenir un oxyde par synthèse sol-gel doivent être hydrolysables, c'est-à-dire qu'ils doivent se prêter à la construction d'une gamme de molécules complexes comprenant O ou OH comme ligands. Selon la nature des précurseurs utilisés, la synthèse sol-gel peut être réalisée selon deux voies [206] :

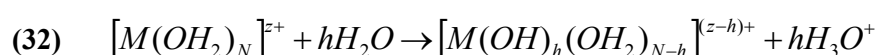
- la voie inorganique ou colloïdale qui requiert l'utilisation de sels métalliques (carbonates, acétates, nitrates, sulfates, chlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, ce qui explique qu'elle soit moins répandue, bien qu'elle soit tout à fait appropriée pour obtenir des matériaux céramiques (exemple du procédé Bayer [207]) ;
- la voie métallo-organique ou polymérique qui requiert l'utilisation d'alcoolates, de formule chimique  $M(OR)_n$  (où M est un métal de degré d'oxydation n et OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotoné), ou de précurseurs organométalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un meilleur contrôle de la granulométrie.

Pour des raisons de coût et en vue d'un *scale-up* de la synthèse du support catalytique, seule la voie inorganique en solution aqueuse sera considérée dans notre travail. Les précurseurs inorganiques présentant le meilleur rapport coût sur facilité de mise en œuvre sont les nitrates. Les sulfates et les chlorures, quant à eux, sont écartés car ils impactent les performances catalytiques.

## b. Les mécanismes réactionnels

### *L'hydrolyse*

Lorsque des sels métalliques sont en solution aqueuse, ils présentent la caractéristique essentielle de fournir des cations dispersés  $M^{z+}$ . L'hydrolyse, définie comme la destruction d'un précurseur chimique par des molécules d'eau dipolaires, remplace ces cations isolés par des unités plus complexes comportant des liaisons métal-oxygène  $[M(OH_2)_N]^{z+}$ . Ces espèces solvatées présentent ensuite une forte tendance à libérer des protons tout en préservant le nombre de coordination du métal, en conformité avec l'équation suivante :



L'électronégativité moyenne des précurseurs hydrolysés  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$  dépend des cations métalliques  $M^{z+}$  et du taux d'hydrolyse  $h$ .

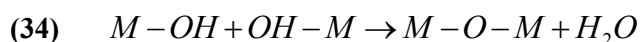
### ***La condensation***

Le processus de formation de dimères est véhiculé par une succession de réactions physico-chimiques qui commencent avant même que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. La formation du réseau macromoléculaire minéral se produit selon deux mécanismes de polycondensation.

Le mécanisme d'olation correspond à l'attaque nucléophile d'un groupement hydroxyle chargé négativement ( $OH^-$ ) sur un cation métallique chargé positivement. Cela conduit au départ d'un aquo-ligand de la sphère de coordination du métal et donc à la formation d'un pont « hydroxy » selon l'équation suivante :



Au cours du mécanisme d'oxolation, deux groupements hydroxyles réagissent ensemble pour former une molécule d'eau et un pont « oxo » suivant l'équation suivante :



Ces deux types de réactions peuvent donc continuer à former des molécules de plus en plus grandes par un procédé de polymérisation.

### **c. Les paramètres clés**

La compétition entre les réactions d'hydrolyse et de condensation conditionne la structure et la morphologie du réseau d'oxyde métallique. La contribution de chacune de ces réactions peut être modulée en faisant varier des paramètres clés tels que la température, le type de solvant, le pH, la nature du précurseur métallique et sa concentration.

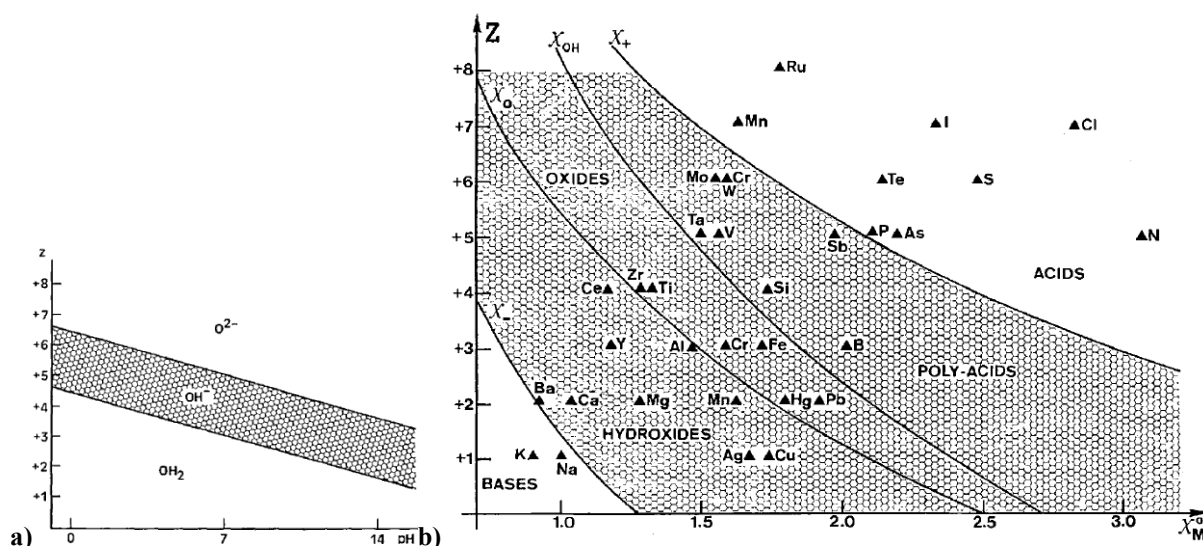
Le pH de la solution influence également la morphologie des oligomères formés. Les ions métalliques sont généralement à l'état isolé en milieu acide, alors qu'ils ont tendance à précipiter en milieu basique. De plus, un pH acide favorise la nucléation ou croissance du réseau en bout de chaîne et conduit à une solution colloïdale d'oligomères peu denses et plutôt allongés. Un milieu acide est donc mieux adapté à la formation de couches minces ou à l'utilisation de gouttelettes de sol.

Alors que les réactions de déprotonation sont relativement rapides, les réactions de formation des espèces polynucléaires sont en général plus lentes mais favorisées par la température. De plus, dans ces espèces polynucléaires, les ligands entre les atomes métalliques peuvent être aussi bien  $O_2^-$  (domaine oxo),  $OH^-$  (domaine hydroxo) ou  $OH_2$  (domaine aquo). Cette complication résulte de la capacité des atomes d'oxygène à entrer dans des structures où le nombre de coordination va de 2 à 4,

en combinant des liaisons covalentes avec un ou deux atomes d'hydrogène et des liaisons ioniques ou covalentes avec les métaux.

En ce qui concerne l'influence du métal, un modèle « électrostatique » efficace a été développé par l'équipe de J. Livage, appelé modèle de charge partielle (*PCM* pour *Partial Charge Model*) [208]. Il se base sur le fait que l'électronégativité d'une molécule est un équivalent quantique de son potentiel chimique. Par conséquent, lorsque des espèces d'électronégativités différentes se combinent, des transferts de charges s'effectuent jusqu'à ce que les diverses espèces en solution atteignent la même électronégativité. Un diagramme peut donc être établi en fonction du pH et de la charge  $z$ . Il montre trois domaines correspondant : (i) aux aquo-ions  $[M(OH_2)_n]^{z+}$ , (ii) aux oxo-anions  $[MO_m]^{(2m-z)-}$  et (iii) à des hydroxo-ions formant des liaisons de type M-(OH) (Figure 39-a). Les réactions de condensation ont lieu lorsque le système passe du domaine aquo (cations de faible valence) ou du domaine oxo (cations de valence élevée) vers le domaine hydroxo (domaine grisé au centre de la Figure 39-a).

Cette théorie de charge partielle permet également d'établir un diagramme charge-électronégativité (Figure 39-b) utilisé pour déterminer les conditions dans lesquelles un métal reste en solution sous forme basique  $M-O^-$  ou acide  $M(OH_2)^+$  ou si ce dernier précipite sous forme d'un hydroxyde  $M(OH)_z$ , d'un oxyde hydraté  $MO_{z/2}.xH_2O$  ou d'oxyhydroxydes. Parmi ces précurseurs, les hydroxydes subissent des réactions d'olation, les polyacides des réactions d'oxolation, et les oxydes des réactions des deux types.



**Figure 39 : a) Diagramme charge-pH définissant les domaines aquo, hydroxo et oxo d'un cation de charge  $z^+$ , d'après [209, 210] ; b) diagramme charge-électronégativité montrant la nature des espèces formées par les cations en solution aqueuse, d'après [209].**

### 3.1.2. Les stratégies de synthèse de matériaux à porosité méso-ordonnée

#### a. Les mécanismes d'auto-assemblage

La découverte en 1992 des matériaux méso-poreux organisés par un groupe de chercheurs de la firme Mobil (Etats-Unis) marque un tournant de l'histoire des nanomatériaux [211]. Ces travaux ont montré que les interactions entre des phases inorganiques et organiques peuvent conduire à l'assemblage coopératif de la phase inorganique autour de micelles de tensioactifs, et en particulier à la formation de silices méso-structurées dénommées *MCM* pour *Mobil Composition of Matter*.

A l'heure actuelle, trois principaux mécanismes sont utilisés pour la synthèse de matériaux méso-structurés par auto-assemblage :

- le mécanisme transcriptif *LCT* (*Liquid Crystal Templating*) où la condensation des précurseurs inorganiques a lieu autour de micelles constituant le cristal liquide (exemple de la société Mobil, Figure 40-A) ;
- le mécanisme d'auto-assemblage coopératif *CSA* (*Cooperative Self-Assembly*) ou *CTM* (*Cooperative Templating Mechanism*) (Figure 40-B) ;
- le mécanisme combinant l'auto-assemblage et l'approche *NBB* (*Nanobuilding Bloc*) à partir d'alcoxydes (Figure 40-C).

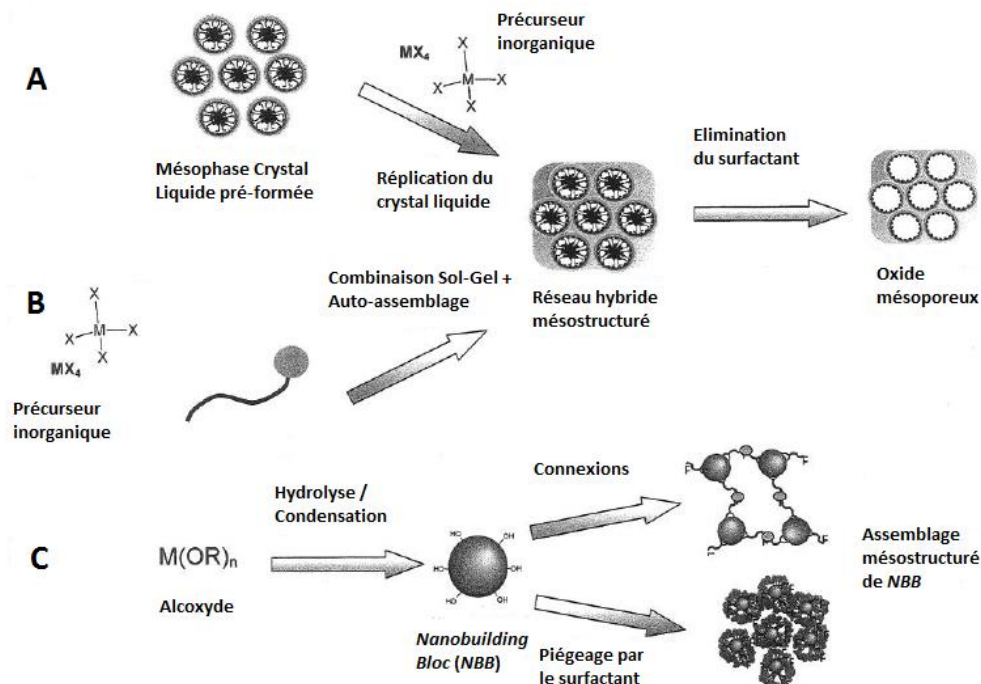


Figure 40 : Schéma des mécanismes d'auto-assemblage pour la synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques : A) *LCT*, B) *CTM* et C) approche *NBB*, d'après [212].

Le choix des matières premières s'étant porté sur des précurseurs inorganiques en solution aqueuse, seules les deux premières voies seront envisagées dans le cadre de ces travaux.

Dans le cas du mécanisme *CTM*, les précurseurs inorganiques et les molécules de tensioactifs, à l'état de monomères, sont introduits simultanément dans le milieu. Un mécanisme d'auto-assemblage coopératif prend directement place entre les molécules de tensioactif et les précurseurs du réseau minéral et donne lieu à des architectures organisées par les mêmes enchaînements d'hydrolyse-condensation que dans un procédé sol-gel. Lors de la première étape de ce mécanisme, appelée polymérisation intra-micellaire, les précurseurs hydrolysés par liaisons électrostatiques ou hydrogène, entrent en interaction avec les têtes polaires du tensioactif. La seconde étape est la condensation inter-micellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseurs s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride.

Dans le cas du mécanisme *LCT*, les molécules de tensioactifs sont préalablement introduites dans le milieu et suivant les paramètres de synthèse, leur auto-assemblage s'amorce de façon à former des micelles, constituant ainsi une mésophase préformée appelée cristal liquide. Les précurseurs inorganiques sont ensuite introduits et viennent se condenser sur ce dernier en formant une mésophase hybride. Les étapes suivantes de polymérisation intra-micellaire et de condensation inter-micellaire sont analogues à celles décrites pour le mécanisme *CTM*.

Dans le mécanisme *LCT*, la contribution de l'auto-organisation des molécules amphiphiles prévaut sur tous les autres types de réactions. Dans le cas du mécanisme *CTM*, les concentrations en tensioactifs sont bien en dessous de celles nécessaires pour obtenir un cristal liquide ou des micelles.

## **b. Le choix de l'agent structurant**

Les principaux agents structurants organiques utilisés dans l'élaboration de matériaux hybrides méso-structurés peuvent se présenter sous forme de molécules de tensioactifs (*MOS* pour *Molecular-based Organized Systems*), d'agents polymériques (*POS* pour *Polymer Organized Systems*). Ces derniers se présentent sous forme de dendrimères (macromolécules), de copolymères à blocs (*ABC* pour *Amphiphilic Block Copolymers*) ou encore d'autres agents structuraux tels que les cristaux colloïdaux et les biomolécules. Les agents structurants peuvent également être classés en fonction de la nature de la partie hydrophile en trois grandes catégories [213] :

- les agents structurants anioniques : ils possèdent un groupe polaire chargé négativement et lié de façon covalente à la partie hydrophobe constituée d'une longue chaîne alkyle (sulfates, sulfonates, phosphates et acides carboxyliques) ;

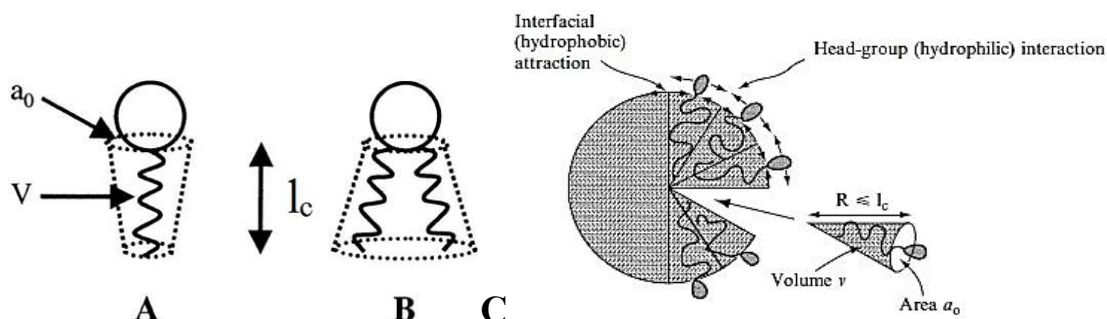
- les agents structurants cationiques : ils possèdent un groupe polaire chargé positivement comme les ammoniums quaternaires à longue chaîne alkyle, utilisés dans la synthèse des *MCM* ;

- les agents structurants non-ioniques : ils possèdent des groupes polaires non chargés en solution aqueuse formés d'une chaîne polyoxyéthylène. La chaîne hydrophobe peut être une chaîne alkyle ou une chaîne polyoxypropylène (amines primaires et copolymères à blocs).

La synthèse par voie sol-gel en milieu aqueux à partir de précurseurs inorganiques ayant été retenue, le choix de l'agent structurant s'est donc porté sur des molécules amphiphiles non-ioniques. Les copolymères représentent les meilleurs candidats du fait de leur facilité de mise en œuvre, leur capacité à se dégrader à basse température et leur caractère biodégradable compatible avec la réglementation *REACH*. L'agent structurant utilisé dans notre travail expérimental fait partie de la famille des poloxamères inventés par I. Schmolka qui a breveté ces molécules en 1973 [214]. Il s'agit de copolymères non-ioniques à trois blocs de formule générale  $H[OCH_2CH_2]_x[OCH(CH_3)CH_2]_y[OCH_2CH_2]_xOH$  ou simplifiée  $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$ . Ils sont constitués d'un bloc central hydrophobe  $(PO)_y$  de polypropylène ou poly(oxyde) de propylène et de deux blocs externes hydrophiles  $(EO)_x$  de polyéthylène glycol ou poly(oxyde) d'éthylène. Commercialement, ils sont connus sous les noms de Pluronic et Kolliphor (BASF, Allemagne).

### c. L'autoaggrégation ou micellisation

Une molécule amphiphile peut se schématiser comme indiqué sur la Figure 41 où  $V$  représente le volume de la chaîne hydrophobe,  $a_0$  la surface de la tête polaire et  $l_c$  la longueur de la chaîne totalement déployée. Cette structure chimique leur confère une grande activité aux interfaces entre différents milieux où ils ont tendance à s'adsorber. La propriété essentielle des molécules amphiphiles qui gouverne la formation des matériaux méso-poreux est la possibilité de leur auto-agrégation en micelles ou micellisation dès que leur concentration dans le volume du sol dépasse un certain seuil appelé concentration micellaire critique (*CMC* pour *Critical Micellar Concentration*) [213]. La valeur de la *CMC* est une caractéristique des polymères. Dans le cas des tensioactifs ioniques, elle diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe, la valence du contre-ion, la force de l'ion en solution. De même, la *CMC* augmente avec le rayon du contre-ion, le pH et la température [215].

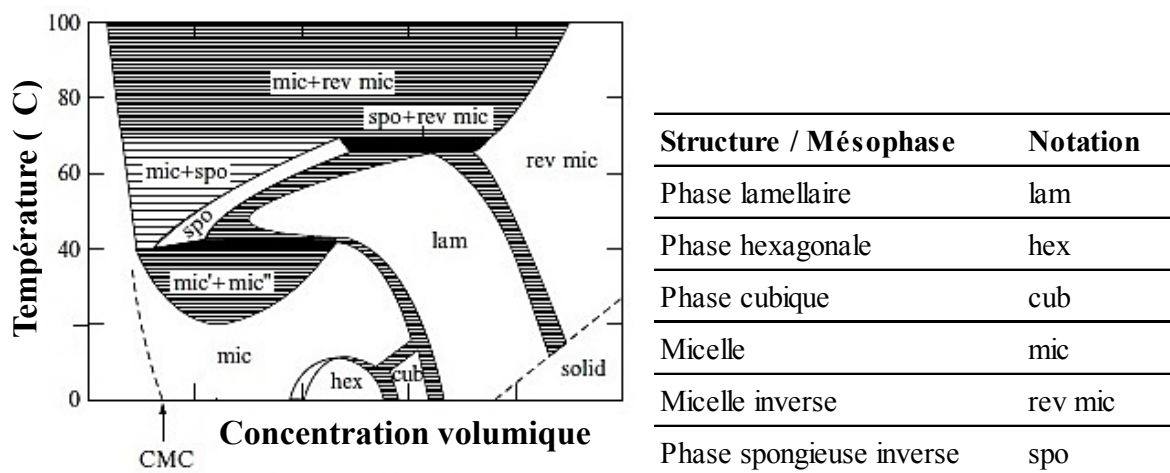


**Figure 41 : Représentation d'une molécule amphiphile pouvant adopter A) une forme conique (cornet de glace), B) une forme conique inversée (bouchon de champagne) [212] et C) s'auto-organiser sous forme de micelle sphérique [213].**

Lorsque l'on augmente leur concentration dans l'eau, les molécules amphiphiles s'accumulent à l'interface jusqu'à ce que la tension de surface atteigne sa valeur minimale. A partir de la *CMC*, l'interface est saturée et les molécules, au sein du même liquide, vont s'associer pour former des micelles car dans cet état, les parties hydrophobes sont dans une situation énergétique plus favorable et le système est plus stable. La forme des micelles ainsi formées est prédite par la valeur du paramètre d'empilement critique *CPP* (*Critical Packing Parameter*), donnée par l'équation (35) où *V* correspond au volume de la micelle, *a<sub>0</sub>* à la surface de la tête polaire et *l<sub>c</sub>* la longueur de la chaîne totalement déployée [213]. La valeur de *CPP* diffère suivant les dimensions relatives de la chaîne et de la tête qui régissent l'auto-assemblage dans les différentes structures géométriques des molécules amphiphiles.

$$(35) \quad CPP = \frac{V}{a_0 l_c}$$

Au-delà de la valeur de la *CMC*, les molécules de tensioactifs s'organisent de manière à minimiser les interactions entre les parties hydrophobe et hydrophile et à diminuer l'interface solvant/tensioactif. Lorsque la concentration en copolymère augmente encore, la distance entre les micelles formées diminue et ces dernières forment les mésophases structurées ou phases mésomorphes. Le diagramme binaire eau-copolymère à blocs est schématisé sur la Figure 42 avec une succession de nombreuses phases de cristaux liquides lyotropes en fonction de la concentration du copolymère.

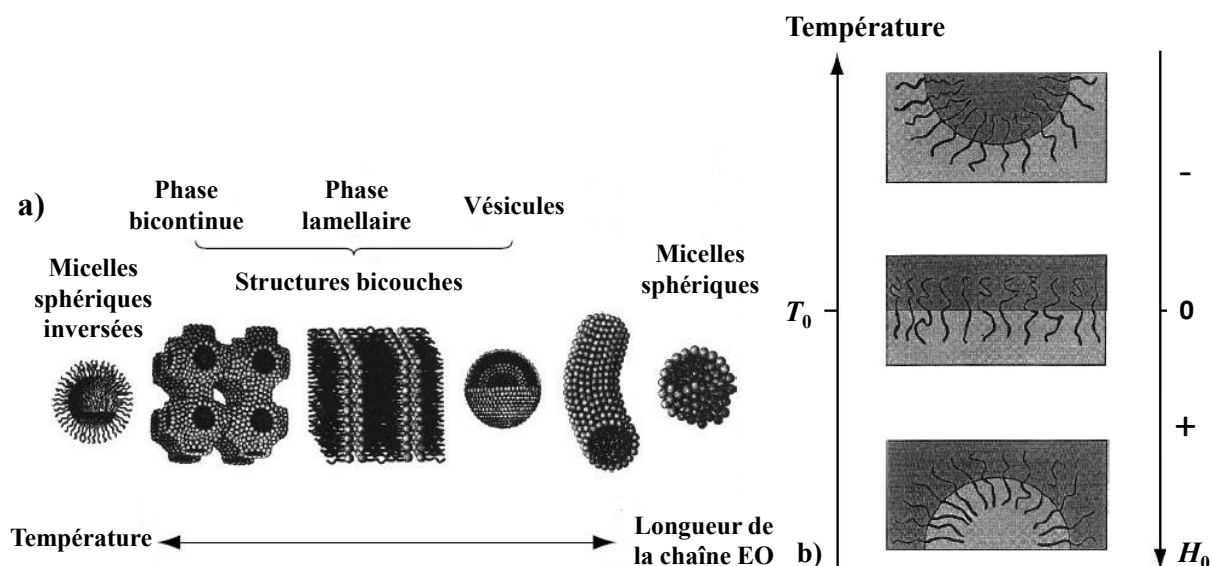


**Figure 42 : Diagramme de phase d'un système eau-copolymère tri-blocs en fonction de la concentration et de la température [213].**

En général, plus la concentration est élevée, plus le système va s'ordonner et plus les micelles seront compactes. Le processus peut continuer avec formation de micelles avec des têtes polaires orientées vers l'intérieur pour former des mésophases inverses sous l'effet de la température. Chaque phase correspond à la formation d'une méso-structure.

#### d. Les mésophases formées

En milieux aqueux, les structures des mésophases pouvant être formées évoluent en fonction de la température et de la longueur de la chaîne EO, comme indiqué sur la Figure 43. La solubilité dans l'eau d'un copolymère tri-blocs non-ionique diminue lorsque la température augmente. La dépendance de la *CMC* à la température a été mise en évidence par des mesures *DSC* (*Differential Scanning Calorimetry*) en milieu aqueux [216]. Le processus de micellisation dans l'eau est endothermique et gouverné par la diminution de la polarité des blocs EO et PO et l'augmentation de l'entropie des monomères dans l'eau lorsqu'ils s'agrègent pour former des micelles sous l'effet de l'augmentation de la température. Leur tension de surface devient alors négative et les micelles ainsi formées sont inversées (cône inversé, Figure 41-b). La séquence de mésophases lyotropiques est essentiellement déterminée par le ratio  $x:y$  des copolymères tri-blocs  $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$  [217]. Pour une concentration supérieure à la *CMC*, des micelles sphériques vont se former et s'agencer en mésophases, cubique pour  $x:y = 0,5$ , hexagonale pour  $x:y = 0,25$  et lamellaire pour  $x:y = 0,15$ .



**Figure 43 : a) Mésophases formées à partir de copolymères dans l'eau et b) évolution de leurs tensions de surface  $H_0$  en fonction de la température [213].**

Les propriétés d'auto-agrégation des copolymères en solution dépendent essentiellement de leur composition molaire et de la température de la solution. D'après la littérature, les copolymères tri-blocs  $(EO)_x(PO)_y(EO)_x$  peuvent former dans l'eau des micelles avec un rayon hydrodynamique d'environ 8 nm en s'agréant avec une cinquantaine de monomères [218]. Ce nombre est indépendant de la concentration mais peut augmenter avec la température. Malgré cela, le rayon hydrodynamique est généralement indépendant de la température, du fait de la déshydratation des blocs EO à température élevée.



### **e. Les paramètres clés**

La *CMC* des copolymères augmente avec des paramètres extérieurs tels que la température, la nature du solvant et le pH, mais diminue avec l'augmentation de la masse molaire et la présence de sels.

La nature du solvant utilisé pour la dissolution du copolymère modifie les tensions de surface des micelles et celles des mésophases formées. L'ajout de quelques pourcents massiques d'alcool diminue le caractère polaire du solvant et la sensibilité du copolymère à la température et se traduit par l'augmentation de la température critique micellaire (*CMT* pour *Critical Micellar Temperature*) de quelques degrés [219]. Au-delà de 20 %m. d'alcool, les micelles ont tendance à s'allonger et ainsi permettre la formation de mésophases en deux ou trois dimensions.

Bien que les copolymères tri-blocs ne portent pas de charges, ils restent sensibles aux modifications de pH et l'introduction de sels dans le sol. L'acidification du sol a pour conséquence d'augmenter la *CMC* du fait de l'accroissement des interactions entre les molécules d'eau protonées et les groupes alkyles du copolymère. Le renforcement des liaisons hydrogène en découlant conduit à l'étirement des chaînes EO et donc à une augmentation de la taille des micelles. La couronne PO est alors chargée plus positivement que les molécules d'eau liées aux blocs EO. L'apparition de charges répulsives entre les micelles limite les contacts entre celles-ci qui s'arrangent entre elles de manière plus uniforme. La réduction progressive du pH conduit à l'agrégation des micelles par formation de liaisons hydrogène [220]. Cependant, l'augmentation de la température peut conduire à l'attaque acide des blocs EO.

L'addition de sels métalliques, tout comme l'augmentation de la température, diminue la solubilité des blocs EO et donc la *CMT* [221]. A faible concentration en sels métalliques, des micelles sphériques commencent à se former en se fixant sur les blocs PO du fait de la diminution progressive de leur solubilité. Les ions adsorbés à l'interface cœur-couronne altèrent la tension de surface et favorise la micellisation. Le nombre d'agrégats augmente avec la température et/ou l'ajout de sels. De plus, les blocs EO se déshydratent progressivement, augmentant ainsi la taille du cœur hydrophobe au détriment de la couronne hydrophile et pouvant conduire à la formation de micelles allongées.

## **3.1.3. Les traitements ultérieurs**

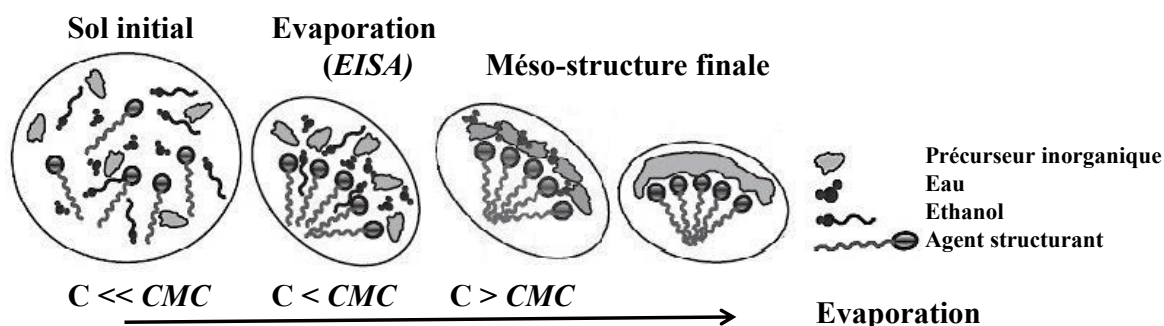
### **a. Le vieillissement**

L'évolution du réseau polymérique au cours du temps est appelée vieillissement et est caractérisée par l'état de condensation du précurseur inorganique selon la nature des oligomères. Il se traduit par des modifications physico-chimiques ayant lieu suivant trois processus : la poursuite de la polymérisation, le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation) et la transformation de

phase ou synérèse. Le temps de vieillissement du sol doit être ajusté pour atteindre la configuration d'oligomères la plus adaptée. Il dépend d'un certain nombre de facteurs tels que les quantités d'eau et d'acide introduites dans la solution ou la température à laquelle le sol est vieilli.

## b. La mise en forme

L'élimination du tensioactif est nécessaire pour stabiliser la mésophase et pour obtenir des matériaux poreux. Afin de préserver l'architecture mise en place par la formation de cette mésophase, la technique de mise en forme doit permettre de figer le réseau sans le dégrader. A ce jour, la mise en forme de la majorité des sols préparés en milieux organiques ou semi-organiques est réalisée suivant un mécanisme d'auto-assemblage induit par évaporation, appelé *EISA* (*Evaporation-Induced Self-Assembly*), qui permet de condenser le sol tout en préservant l'architecture (Figure 44) [222].



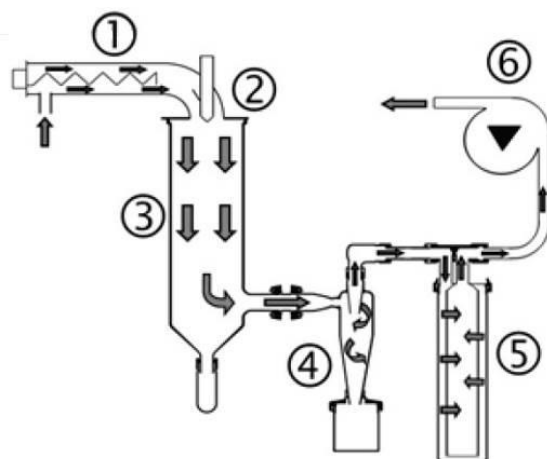
**Figure 44 : Evolution de la concentration  $C$  en agent structurant du sol au cours de l'évaporation des solvants [223].**

L'évaporation préférentielle du solvant organique conduit à une augmentation de la concentration en agents structurants qui, lorsqu'elle se rapproche de la *CMC*, induit la formation des micelles, leur auto-assemblage avec les oligomères des précurseurs inorganiques et la polycondensation du réseau. Ce mécanisme étant induit par l'évaporation de la phase volatile, il s'amorce à l'interface goutte de sol ou dépôt/air pour ensuite se propager vers l'intérieur de la goutte ou du dépôt de sol. Suivant le domaine d'application, deux types de procédé de mise en forme sont compatibles avec le mécanisme *EISA* :

- les procédés de dépôts de solutions chimiques (*CSD* pour *Chemical Solution Deposition*) par trempage (*dip-coating*), enduction centrifuge (*spin-coating*), pulvérisation (*spray-coating*) ou revêtement jet d'encre (*inkjet-coating*) conduisant à des dépôts minces mésoporeux continus ou discontinus ;
- les procédés de type aérosol qui permettent d'obtenir un xérogel, comme l'atomisation (*spray-drying*), conduisant à des poudres sous forme de granules ou de microsphères.

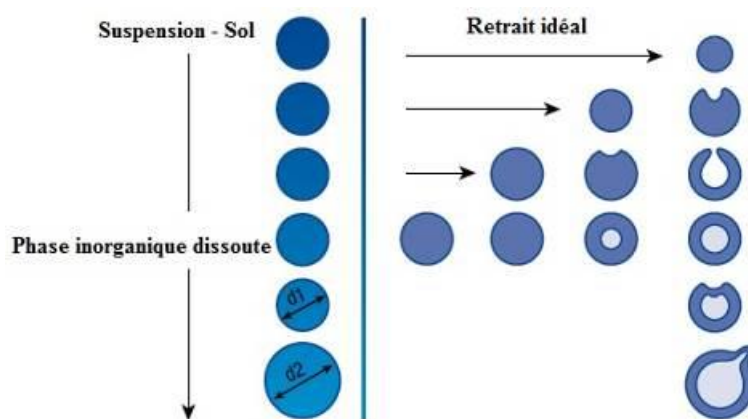
L'objectif étant de synthétiser une poudre méso-poreuse de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , le procédé de mise en forme retenu est donc l'atomisation. L'équipement utilisé est un atomiseur de référence Mini Spray

Dryer B-290 (BÜCHI SARL, Suisse) dont le schéma de principe est présenté sur la Figure 45. Ce procédé repose sur le principe de séchage co-courant. Le sol, alimenté à l'aide d'une pompe péristaltique, est pulvérisé en fines gouttelettes dans une enceinte cylindrique verticale afin d'évaporer le solvant. La poudre semi-déshydratée est entraînée jusqu'au cyclone séparateur et le flux d'air chaud contenant les particules les plus fines est aspiré vers le filtre à particules.



**Figure 45 : Schéma de principe du procédé d'atomisation : (1) résistance électrique, (2) buse de pulvérisation bifluidique (air comprimé + solution), (3) cylindre de séchage, (4) cyclone de séparation et flacon collecteur de la poudre, (5) filtre à particules et (6) aspirateur [224].**

Plusieurs paramètres permettent de contrôler la morphologie des granules (distribution en taille, densité) et l'humidité résiduelle de la poudre obtenue. La taille des granules augmente avec la concentration du sol en précurseurs inorganiques et le débit d'alimentation de la pompe, alors qu'elle diminue avec l'augmentation du débit d'air comprimé et l'utilisation de solvants organiques. La morphologie des granules est directement dépendante de la concentration du sol en précurseurs inorganiques, comme indiqué sur la Figure 46. L'humidité résiduelle peut être diminuée par l'augmentation de la température d'entrée (220 °C maximum) ou de la concentration du sol et par la surpression générée par l'aspirateur.



**Figure 46 : Formation de granules par atomisation selon le modèle de Büttiker [225].**

### c. Libération de la porosité et consolidation thermique

La consolidation du réseau est généralement réalisée par calcination sous air. La température exigée pour éliminer le tensioactif varie suivant sa nature. Les agents structurants non ioniques sont éliminés à des températures plus basses ( $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), que les agents structurants ioniques. Durant le chauffage, la condensation du précurseur inorganique se poursuit et le réseau inorganique se contracte. Cette contraction est d'autant plus importante que la température de chauffage est élevée et le matériau initial moins condensé.

## 3.2. Synthèse d'un support $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ méso-structuré

### 3.2.1. Protocole de synthèse initial

La synthèse du support ultra-divisé en aluminate de magnésium a été mise au point à partir des travaux de L. Wan *et al.*, qui portent sur la réalisation de dépôts d'alumine nano-structurés [226]. Le contrôle de la microstructure, de l'homogénéité et de la pureté du matériau est assuré par la synthèse en voie sol-gel en présence d'un copolymère tri-blocs suivie d'une mise en forme par *dip-coating* bénéficiant du mécanisme *EISA*.

La première synthèse du sol de spinelle a été réalisée à partir de nitrates d'aluminium ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) et de magnésium ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de pureté supérieure à 99,5 % (ACROS, Etats-Unis) ainsi que d'ammoniaque en solution concentrée à 28 % vol. et d'éthanol absolu (VWR/BDH Prolabo, Etats-Unis). L'agent structurant utilisé est un copolymère tri-blocs de formule  $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ , commercialisé sous le nom de Pluronic F-127 (BASF, Allemagne), noté ici PF-127. Les rapports molaires et les proportions des différents constituants sont donnés dans le Tableau 24.

**Tableau 24 : a) Rapports molaires et b) proportions des constituants du sol de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .**

a)	$n_{\text{PF127}}/n_{\text{nitrates}}$	0.0067	b)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	48.5 % vol.
	$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{nitrates}}$	104.12		$\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$	9.5 % vol.
	$n_{\text{EtOH}}/n_{\text{nitrates}}$	36.94		$\text{H}_2\text{O}$	42 % vol.
	$n_{\text{NH}_3}/n_{\text{nitrates}}$	4.83		PF-127	75 $\text{g.L}^{-1}$

Le protocole de synthèse, illustré sur la Figure 47, comprend cinq étapes. La première consiste à dissoudre à température ambiante le copolymère sous forme de granules dans l'éthanol absolu dans les proportions indiquées dans le Tableau 24. L'ammoniaque est ensuite ajoutée, puis la solution est chauffée à  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous colonne à reflux pendant au minimum une heure. Dès que le sol devient translucide, c'est-à-dire dès que le copolymère est dissous, la solution aqueuse contenant les nitrates en proportions stœchiométriques (1 atome de Mg pour 2 atomes d'Al) est ajoutée goutte à goutte, puis

maintenue à 70 °C jusqu'à ce que la solution devienne à nouveau translucide. Le chauffage est alors arrêté pour laisser le sol se refroidir avant d'être vieilli 24 heures à température ambiante.

La dissolution du copolymère est l'étape la plus difficile en termes d'homogénéité et de reproductibilité. D'une part, le copolymère se dissout difficilement à température ambiante et sa viscosité augmente à température plus élevée. D'autre part, lors de l'ajout de la solution d'ammoniaque, de la mousse à tendance à se former à l'interface sol/air et à remonter dans la colonne à reflux. Il est donc nécessaire de l'ajouter avant l'élévation de la température et la mise en route du système d'agitation afin de maintenir le ratio  $\text{NH}_3$ /inorganique.

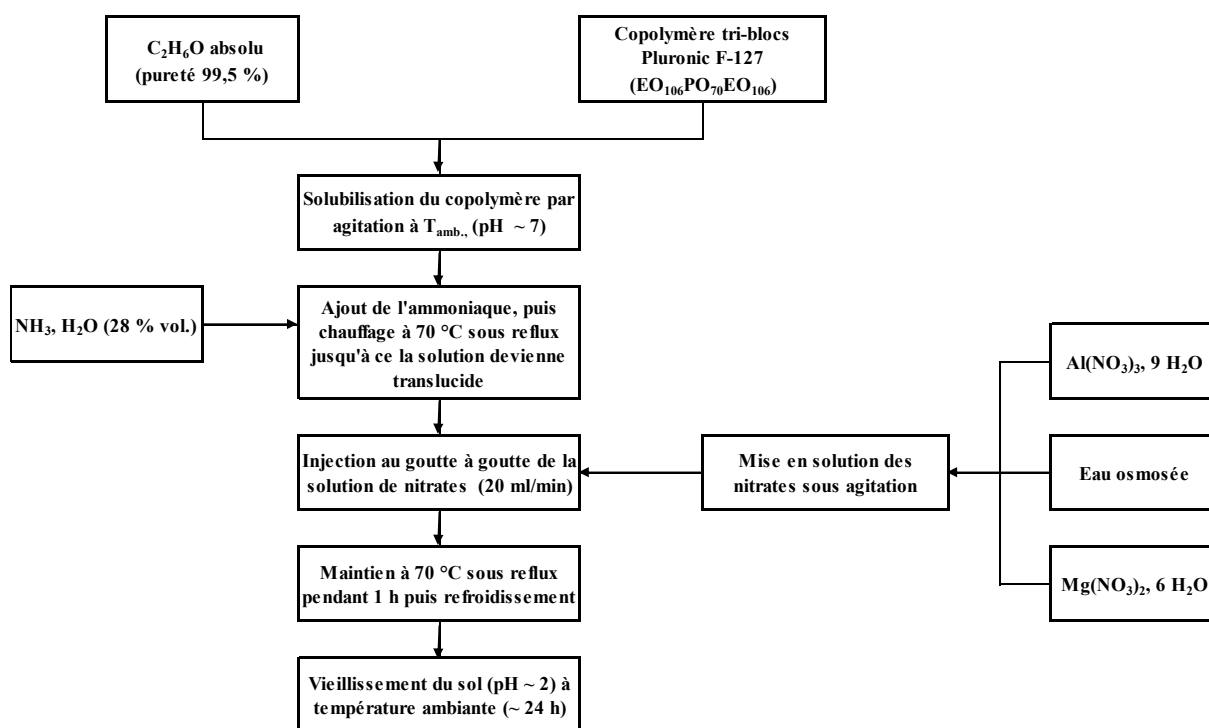
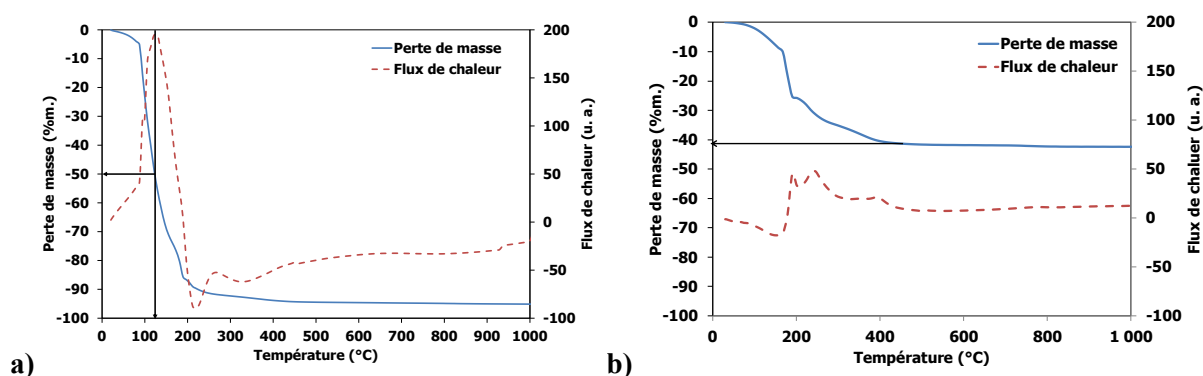


Figure 47 : Protocole de synthèse du sol de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  basé sur les travaux de L. Wan *et al.* [226].

### 3.2.2. Mise en forme et consolidation

Une gouttelette de sol de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a été analysée par ATD-TG sous air afin de déterminer la température d'atomisation du sol et d'éviter tout problème de sécurité en termes d'explosivité (Figure 48-a). Un important pic exothermique, centré à 130 °C, est identifiable sur la courbe rouge de flux de chaleur. Son maximum correspond à une perte massique de 50 % du sol liée à la décomposition du copolymère et des nitrates, ainsi qu'à l'évaporation d'eau. Ce pic est amorcé à 90 °C et se termine autour de 220 °C, correspondant à 5 et 90 % de pertes de masse, respectivement. A 220 °C, toute l'eau chimisorbée s'est évaporée et la totalité du copolymère s'est décomposée. De 220 à 330 °C, un second pic exothermique est observable, correspondant à la décomposition des nitrates résiduels. La perte de masse totale est alors d'environ 93 % et atteint un maximum de 95 % à 1000 °C. La poudre atomisée présente une perte de masse d'environ 25 % jusqu'à 200 °C, correspondant au départ de l'eau

résiduelle et du copolymère (Figure 48-b). Sa perte de masse totale est de 42 % et se stabilise à partir de 500 °C.



**Figure 48 : Courbes ATD-TG sous air du sol de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a) avant et b) après atomisation.**

Les gouttelettes de sol en sortie de buse de l'atomiseur ont une taille comprise entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ , ce qui accélère leur séchage. C'est pourquoi il a été possible de réaliser leur séchage en imposant une température d'entrée de seulement 130 °C sans risque d'explosivité. L'ensemble des conditions d'atomisation sont décrites dans le Tableau 25. En sortie d'atomiseur, la poudre récupérée est légèrement collante car le copolymère n'a pas été totalement dégradé, ce qui impacte le rendement d'atomisation.

**Tableau 25 : Paramètres utilisés pour le procédé d'atomisation.**

<b>Débit air comprimé</b>	<b>50%</b>
<b>Température au niveau de la buse</b>	<b>130 °C</b>
<b>Température en sortie du cylindre</b>	<b>70 °C</b>
<b>Dépression au niveau du filtre</b>	<b>5 bar</b>
<b>Débit de la pompe péristaltique</b>	<b>100 ml/h</b>

Des analyses *DRX* en température sous air ont été réalisées sur cette poudre atomisée, entre 500 et 1 100 °C, par pas de 50 °C. Les diffractogrammes X obtenus montrent que la cristallisation de la phase  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  débute vers 700 °C, avec l'apparition de pics de diffraction centrés sur des valeurs  $2\theta$  d'environ 45 et 65,5 ° (Figure 49). A partir de 750 °C, tous les pics de diffraction correspondant à la phase  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sont présents. Puis, ils s'affinent et croissent en intensité à mesure que la température augmente, indiquant une cristallinité de plus en plus importante de la phase. Il est également intéressant de remarquer que seule la phase  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a été formée et qu'aucune phase secondaire n'est détectable par DRX. Des poudres d'une très grande pureté sont donc attendues après calcination.

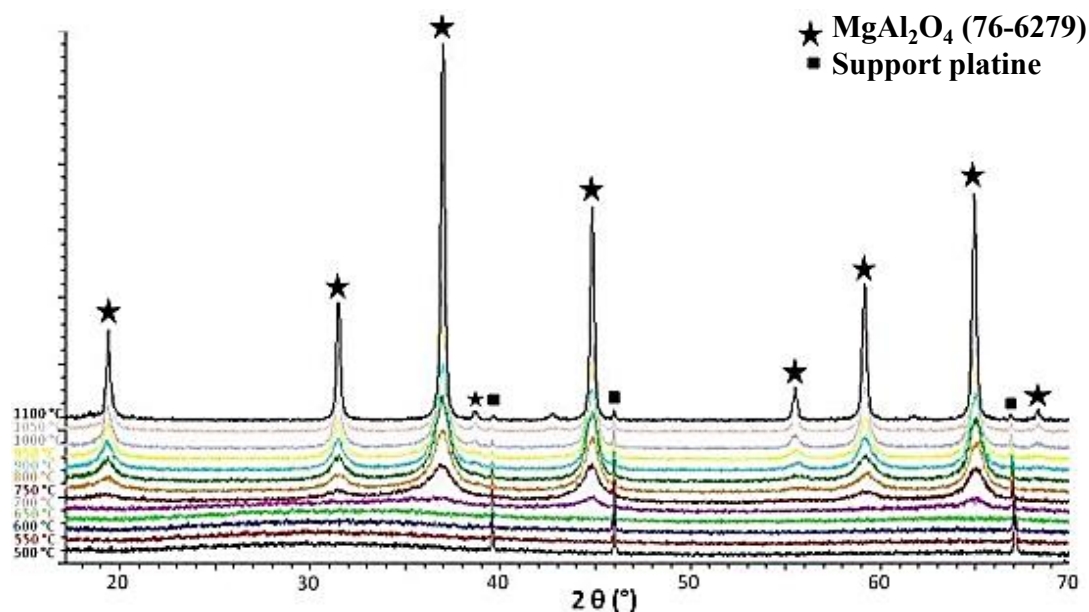


Figure 49 : Diffractogrammes X en température sur une poudre de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  atomisée [227].

Les catalyseurs Diesel étant soumis à des températures de fonctionnement pouvant aller jusqu'à 830 °C, la température de calcination sous air de la poudre  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  atomisée a donc été fixée à 900 °C (montée et descente à 1 °C.min<sup>-1</sup> - palier de 4 h) afin de s'assurer de la stabilité de la structure cristalline en cours de fonctionnement.

### 3.2.3. Caractérisations physico-chimiques

La microstructure de la poudre de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  calcinée à 900 °C a été observée au MEB-FEG. Elle se présente sous forme de sphères plus ou moins creuses dont la distribution en taille est centrée sur 10 μm (Figure 50-a), d'après les mesures réalisées au granulomètre laser. Ces sphères sont constituées de cristallites inférieures à 20 nm en contact quasi-ponctuel (Figure 50-b).

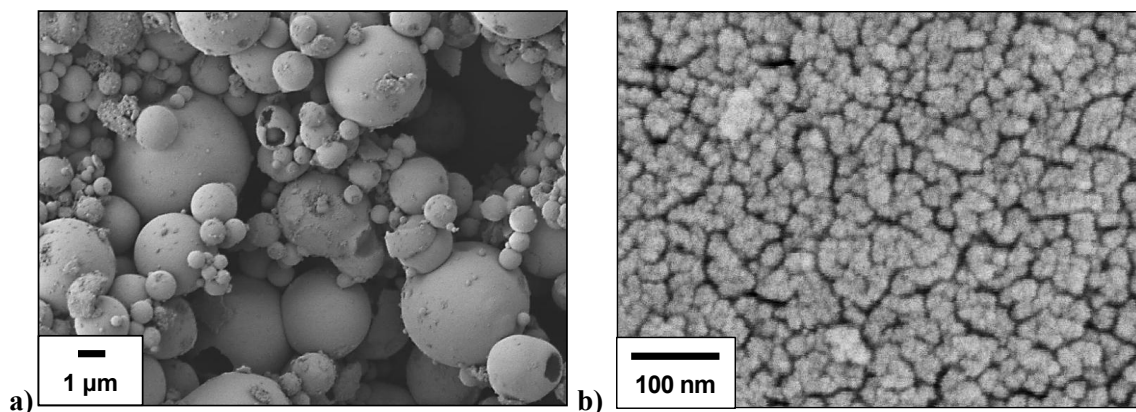
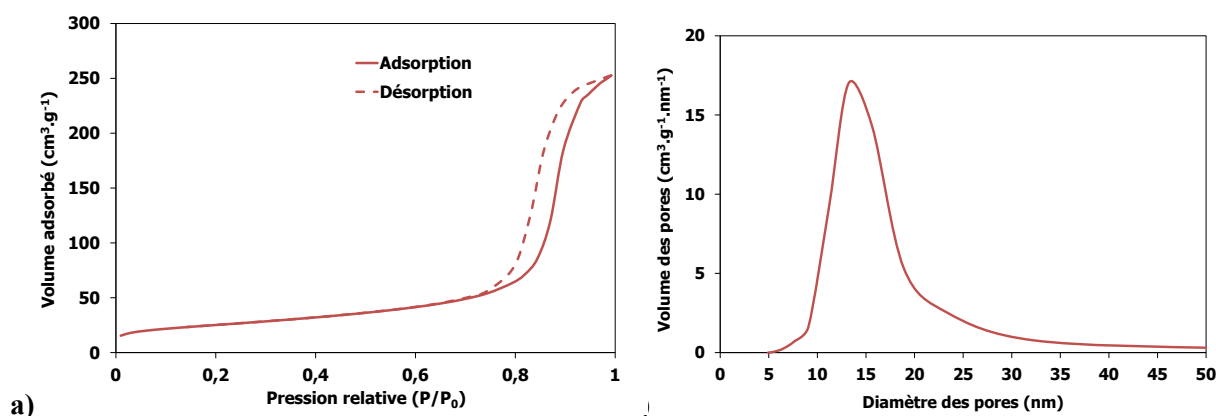


Figure 50 : Images MEB-FEG de granules de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  atomisées et calcinées à 900 °C.

Les analyses *ICP-OES* donnent un ratio molaire Al:Mg compris entre 1,9 et 2, ce qui confirme que la stœchiométrie désirée a bien été obtenue. La densité mesurée au pycnomètre à hélium est comprise entre 3,5 et 4 g.cm<sup>-3</sup>. Des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K ont été mesurées sur la poudre de spinelle afin de déterminer sa texture poreuse selon la méthode BJH. La forme de ces isothermes peut correspondre à 6 types de textures poreuses d'après la classification *IUPAC* [228]. Les isothermes du support spinelle étudié sont de type IV, correspondant aux matériaux méso-poreux (Figure 51-a). Leur principale caractéristique est une hystérèse de type H1 associée à un phénomène de condensation capillaire limité à pression relative élevée, alors que la partie initiale est attribuée à de l'adsorption multicouche. Les pores présentent un volume moyen de 0,39 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et un diamètre moyen de 17,5 nm (Figure 51-b). La poudre de spinelle présente une surface spécifique d'environ 90 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, avec une incertitude d'environ 5 %.



**Figure 51 : a) Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote et b) distribution du volume des pores en désorption en fonction de leur diamètre, du support de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à l'état frais.**

A partir de la relation de Debye-Scherrer (équation 31) et d'un diffractogramme X (Figure 52-a) il est possible de déterminer la taille moyenne des cristallites de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Le diamètre moyen calculé à partir du pic centré à 36,8 ° est de 13 nm et correspond aux observations faites au *HRTEM* (Figure 52-b).



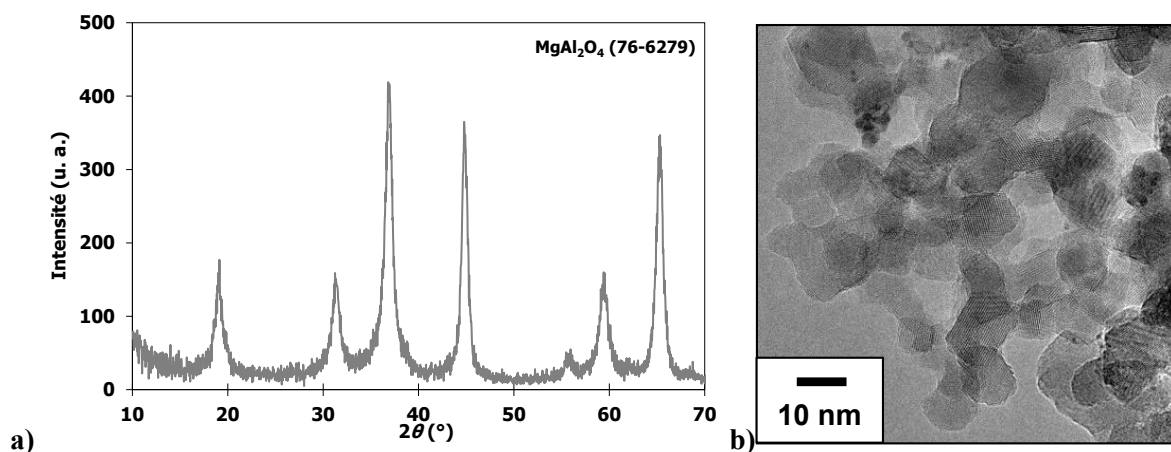


Figure 52 : a) Diffractogramme X et b) image *HRTEM* d'une poudre de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Le protocole de synthèse décrit dans cette section permet d'obtenir environ 10 g de poudre de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  à partir d'1 L de sol atomisé. Ce protocole est d'une durée incompressible de 5 jours, du fait de l'atomisation par batch et du volume du four de calcination acceptant au maximum 2 journées de production d'atomisation. Il est donc crucial d'augmenter le rendement pour pouvoir produire suffisamment de poudre tant pour l'optimisation de phases catalytiques que l'élaboration de *DOC*.

### 3.3. Optimisation du protocole de synthèse du support $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Il s'agit ici de déterminer dans quelle mesure le protocole de référence peut être modifié pour augmenter sa rentabilité tout en assurant la sécurité du procédé d'atomisation. En effet, il reste le procédé le plus simple et le plus efficace, permettant d'obtenir des granules constituées de cristallites sphériques méso-ordonnées en contact quasi-ponctuel. Il est donc nécessaire d'optimiser la formulation du sol afin de pouvoir déterminer s'il est possible de s'affranchir de l'éthanol et ainsi d'augmenter la température d'atomisation. Le mécanisme *EISA* repose sur l'évaporation préférentielle de l'éthanol devant l'eau ce qui a pour conséquence d'augmenter la concentration des tensioactifs et ainsi favoriser la formation de micelles et leur auto-assemblage avec les précurseurs inorganiques à l'interface eau/solvant. Or, au cours de l'atomisation, l'évaporation des solvants est tellement accélérée que l'éthanol ne joue plus réellement ce rôle. L'influence de chacun des composants entrant jusqu'à présent dans la synthèse du sol de spinelle a donc été étudiée afin d'optimiser le procédé en termes de sécurité et de rentabilité, ainsi que les caractéristiques de la poudre de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  en termes de surface spécifique et de stabilité hydrothermale.

#### 3.3.1. Influence du solvant

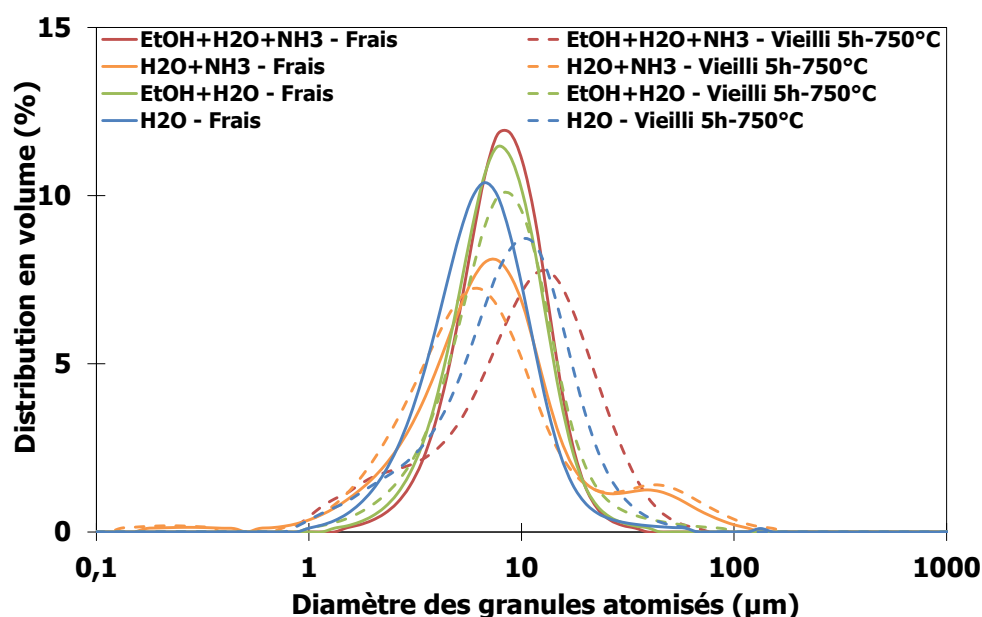
Quatre formulations de sol, décrites dans le Tableau 26, ont été comparées afin d'évaluer l'influence des solvants utilisés lors de la synthèse du sol de référence, à savoir, de l'éthanol absolu, une solution aqueuse d'ammoniaque (28 %vol.) et de l'eau osmosée. Le ratio molaire

organique/inorganique  $n_o/n_i$  de 0,0067, la concentration en PF-127 de  $75 \text{ g.L}^{-1}$ , ainsi que le volume total de solvant ont été maintenus dans les sols, en remplaçant le solvant enlevé par de l'eau osmosée.

**Tableau 26 : Solvants utilisés dans les quatre sols de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  étudiés.**

Sol de référence	$\text{EtOH} + (\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$
Sol de référence sans $\text{NH}_3$	$\text{EtOH} + \text{H}_2\text{O}$
Sol de référence sans EtOH	$(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$
Sol aqueux	$\text{H}_2\text{O}$

Les mesures réalisées au granulomètre laser sur les supports  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  préparés à partir des différents solvants indiquent que les distributions granulométriques des granules atomisés sont relativement proches (Figure 53). Les deux poudres préparées à base d'éthanol présentent un  $d_{50}$  d'environ  $9 \mu\text{m}$  et celles préparées sans éthanol, d'environ  $8 \mu\text{m}$ . Ceci est dû à l'évaporation préférentielle de l'éthanol qui fige presque instantanément la gouttelette de sol aqueux se rétracte légèrement avant de se solidifier. Après vieillissement hydrothermal de 5 h à  $750^\circ\text{C}$ , la distribution granulométrique des granules atomisés obtenus à partir d'un sol à base d'éthanol et d'eau reste la plus stable.



**Figure 53 : Evolution de la distribution granulométrique des granules atomisées calcinées à  $900^\circ\text{C}$ .**

Les profils des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote mesurées sur les supports  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  à l'état frais (Figure 54-a) et après vieillissement hydrothermal pendant 5 h à  $750^\circ\text{C}$  (Figure 54-b) correspondent à des porosités de type IV (matériaux méso-poreux) hormis celui préparé à partir d'eau et d'ammoniaque, qui se rapproche du type II (matériaux macroporeux). De plus, les isothermes de ce dernier présentent la particularité des matériaux méso-poreux, à savoir une hystérèse. Cependant,

cette dernière n'est pas de type H2 rencontré dans le cas de matériaux méso-poreux, mais de type H3, correspondant à des particules plates ou en forme d'aiguilles donnant lieu à des pores allongés ou en forme de fentes. Malgré une surface spécifique du même ordre de grandeur que celles des supports obtenus à partir des trois autres sols, ce support synthétisé à partir d'ammoniaque subit un abatement plus important de sa surface spécifique après vieillissement hydrothermal se traduisant par l'augmentation de la taille de ses pores de forme allongée.

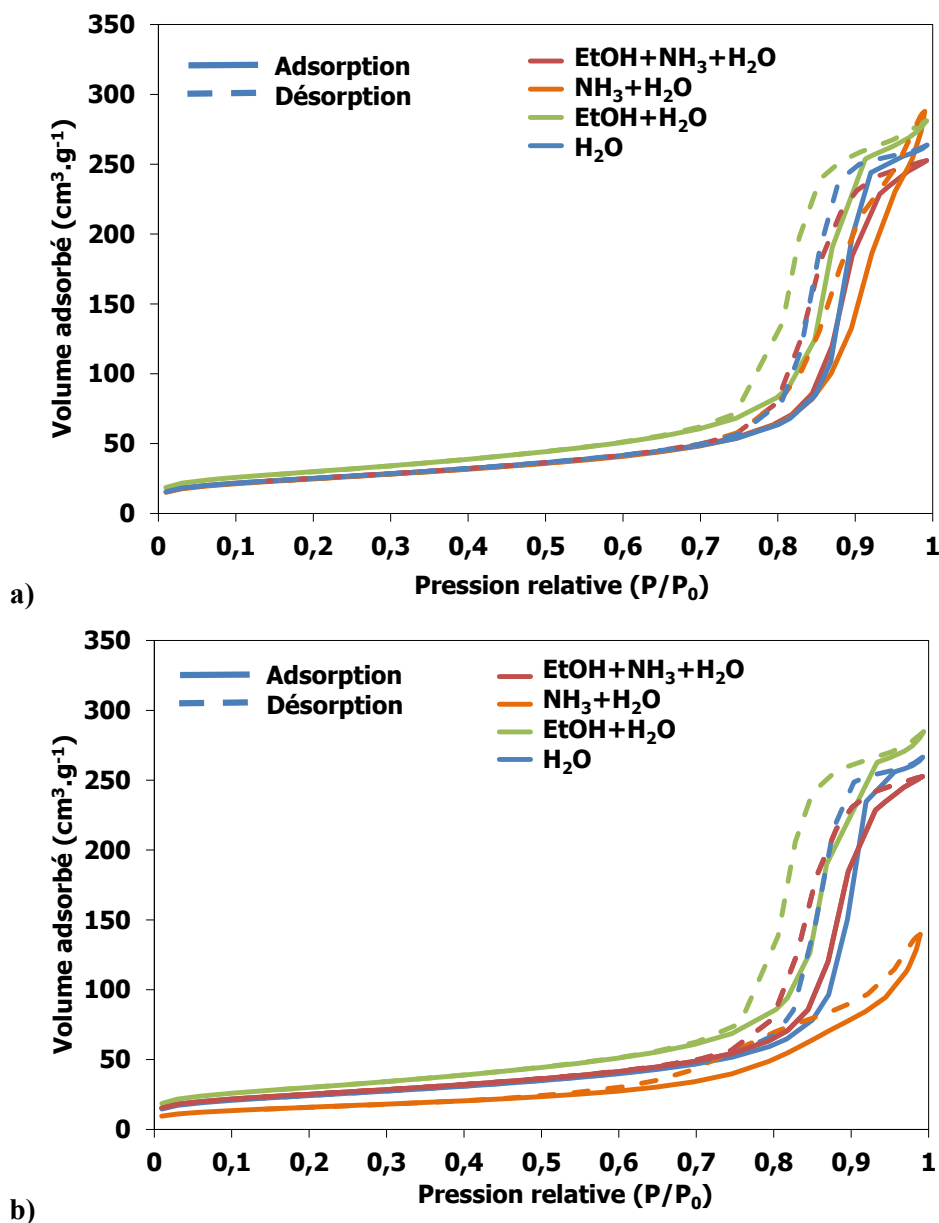
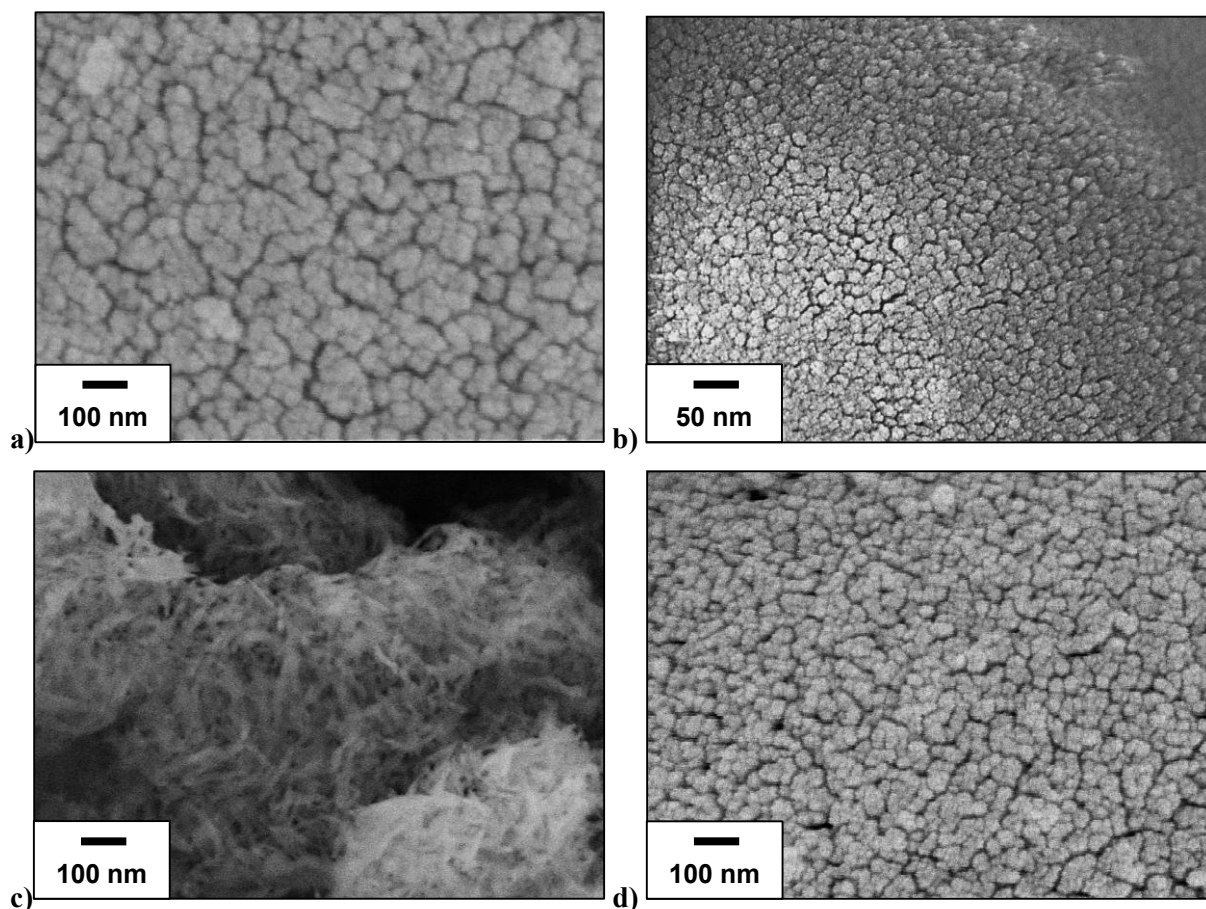


Figure 54 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote mesurées sur des supports  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  synthétisés à partir de différents solvants, a) à l'état frais et b) après vieillissement hydrothermal à 750 °C pendant 5 h.

Les microstructures de ces quatre supports  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ont été observées au MEB-*FEG* (Figure 55). Hormis le support préparé à base d'ammoniaque, les trois autres présentent des particules

sphériques de taille inférieure à 20 nm, alors que celles du support à base d'ammoniaque se présentent sous forme de particules plus allongées.



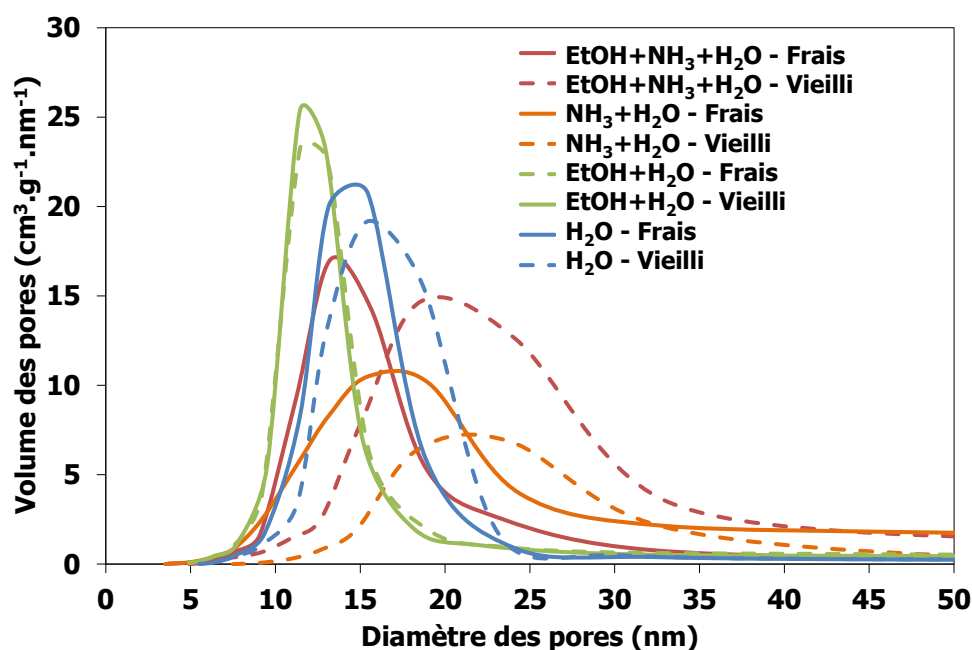
**Figure 55 : Images MEB-FEG de supports MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> préparés à partir a) du sol de référence, b) du sol à base d'éthanol, c) du sol à base d'ammoniaque et d) du sol aqueux.**

L'influence des solvants sur la surface spécifique de la poudre de spinelle a également été évaluée à partir de mesures de physisorption d'azote sur des poudres fraîchement calcinées et des poudres vieilles sous atmosphère hydrothermale pendant 5 h à 750 °C (Tableau 27). L'ensemble des supports présente une surface spécifique après calcination d'environ 88 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, hormis le support synthétisé à base d'éthanol et d'eau dont la surface spécifique est de 107 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ce dernier ne présente aucun abattement après vieillissement hydrothermal, contrairement aux trois autres supports pour lesquels l'abattement est de 5, 17 et 3 % pour les sols de référence, à base d'ammoniaque et aqueux, respectivement. La synthèse en voie aqueuse permet donc d'obtenir un support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dont la stabilité hydrothermale en termes de surface spécifique est équivalente à celle du support synthétisé à partir du sol de référence.

**Tableau 27 : Résultats des mesures de physisorption de N<sub>2</sub> réalisées sur les supports MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenus à partir des quatre sols, après calcination et vieillissement hydrothermal (5h-750°C).**

Référence du sol	Solvants contenus dans le sol	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )		Volume moyen des pores BJH (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )		Taille moyenne des pores BJH (nm)	
		Frais	Vieilli (5h-750°C)	Frais	Vieilli (5h-750°C)	Frais	Vieilli (5h-750°C)
Sol de référence	EtOH + NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	89	85	0,40	0,51	17,5	23,9
Sol de référence sans NH <sub>3</sub>	EtOH + H <sub>2</sub> O	107	106	0,44	0,44	16,5	16,4
Sol de référence sans EtOH	NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	88	73	0,45	0,54	20,2	26,9
Sol aqueux	H <sub>2</sub> O	89	86	0,40	0,41	18,3	19,1

A l'état frais, le support synthétisé à partir du sol contenant de l'éthanol présente la distribution des diamètres poreux la plus resserrée, suivi du sol aqueux, puis du sol de référence et enfin du sol à base d'ammoniaque (Figure 56). Après vieillissement hydrothermal, les supports préparés à base d'ammoniaque présentent une forte augmentation du diamètre de leurs pores, contrairement aux deux autres supports dont les diamètres poreux restent relativement stables.

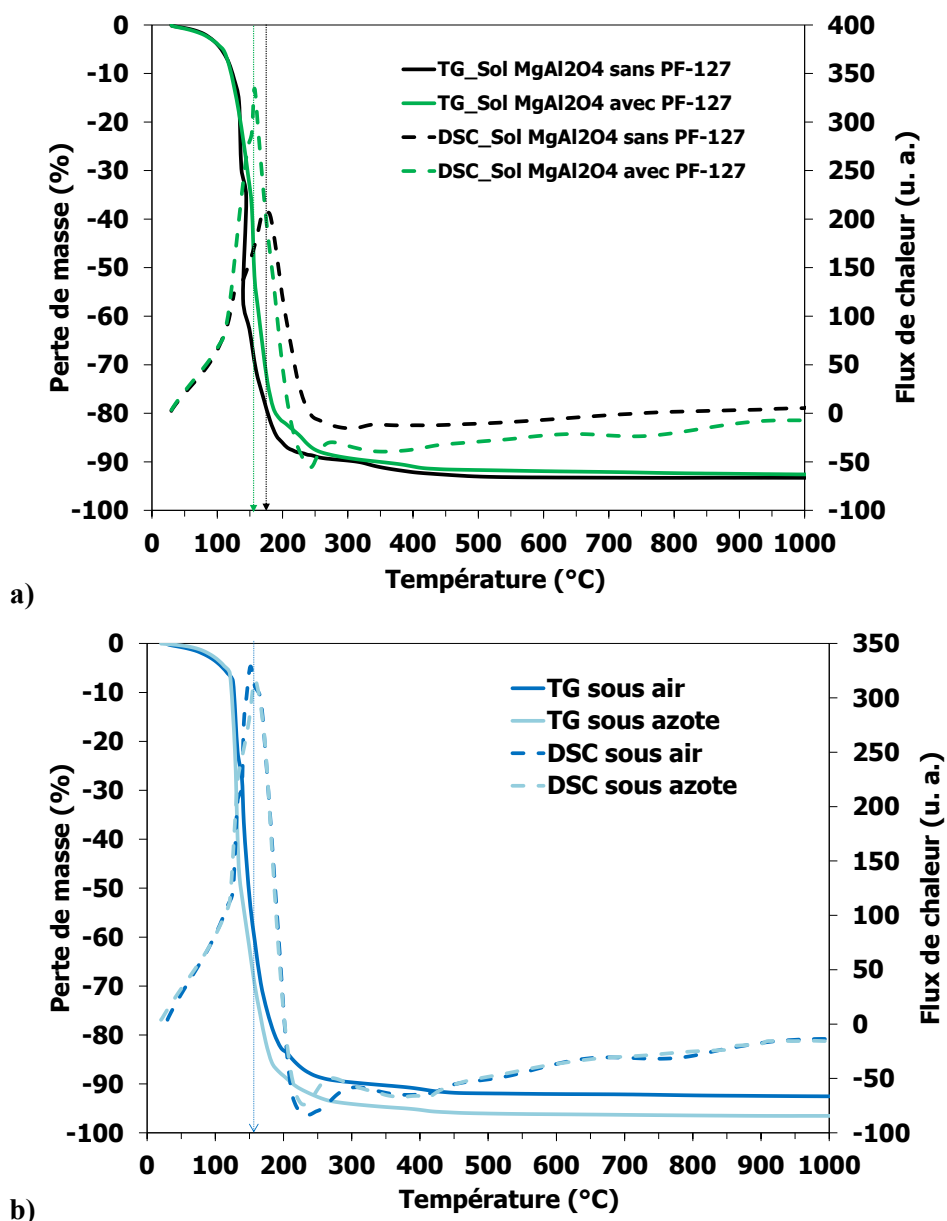


**Figure 56 : Evolution du volume des pores de supports MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> après vieillissement hydrothermal (5 h - 750 °C) en fonction de leurs diamètres.**

La porosité des supports synthétisés à base d'ammoniaque ne présente pas une stabilité hydrothermale aussi importante que celle des trois autres supports. Son utilisation ne sera donc pas maintenue. Par ailleurs, bien que l'utilisation d'éthanol permette d'atteindre une surface spécifique et une stabilité hydrothermale légèrement plus élevées qu'à partir du sol de référence, son utilisation n'est toutefois pas recommandée en termes de sécurité dans le cas du procédé d'atomisation.

Il est donc possible de synthétiser un support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> constitué de cristallites sphériques en contact quasi-ponctuel, présentant une surface spécifique suffisamment élevée et stable sous

atmosphère hydrothermale, à partir d'un solvant uniquement aqueux. Des analyses ATD-TG ont été réalisées sur des sols aqueux, avec et sans copolymère PF-127, afin de déterminer la température d'atomisation la plus adaptée en termes de sécurité et de rentabilité (Figure 57-a).



**Figure 57 : a) Courbes ATD-TG sous air de sols aqueux avec et sans copolymère PF-127 et b) courbes ATD-TG sous air et sous azote d'un sol aqueux contenant le copolymère PF-127.**

Le pic exothermique du sol aqueux avec copolymère est centré sur 157 °C, alors que celui du sol sans copolymère se situe à 175 °C. La présence de copolymère décale ce pic exothermique vers les basses températures. De plus, la suppression de l'éthanol a eu pour conséquence de décaler ce pic vers les hautes températures en comparaison avec les courbes ATD-TG du sol de référence dont le pic exothermique était situé autour de 137 °C (Figure 57 du § 3.2.2, p.94).

Par ailleurs, l'atmosphère sous laquelle est réalisée la mesure d'ATD-TG influence peu les pertes de masse du sol contenant le copolymère PF-127 qui présentent un écart de seulement 5 %m. entre les courbes d'ATG réalisées sous air et sous azote, comme l'indique la Figure 57-b. L'atomisation peut donc être réalisée sous air à une température maximale de 150 °C afin d'augmenter la rentabilité de ce procédé tout en limitant les risques d'explosion.

### 3.3.2. Influence de l'agent structurant

Afin d'évaluer l'intérêt du copolymère PF-127 ( $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ , Figure 58-a), un deuxième copolymère pouvant former des mésophases cubiques a été utilisé, le PF-68 ( $\text{EO}_{80}\text{PO}_{30}\text{EO}_{80}$ , Figure 58-b). L'objectif ici est de déterminer l'influence de la variation de la longueur des différentes chaînes sur la formation des cristallites de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et sur leur stabilité sous atmosphère hydrothermale.

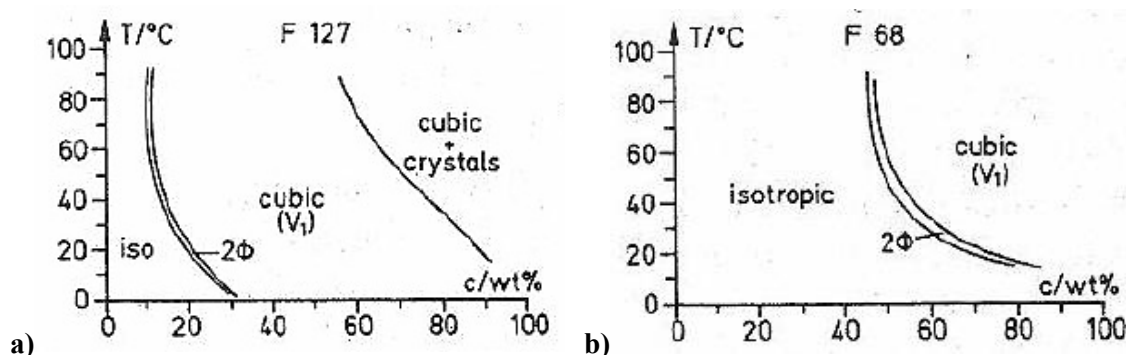


Figure 58 : Diagrammes de phase a) du PF-127 et b) du PF-68 dans l'eau [217].

La balance hydrophile-lipophile *HLB* (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*) définie par la relation (36) est un paramètre souvent utilisé pour traduire l'importance relative des groupements hydrophiles par rapport aux groupements hydrophobes d'un copolymère [229].

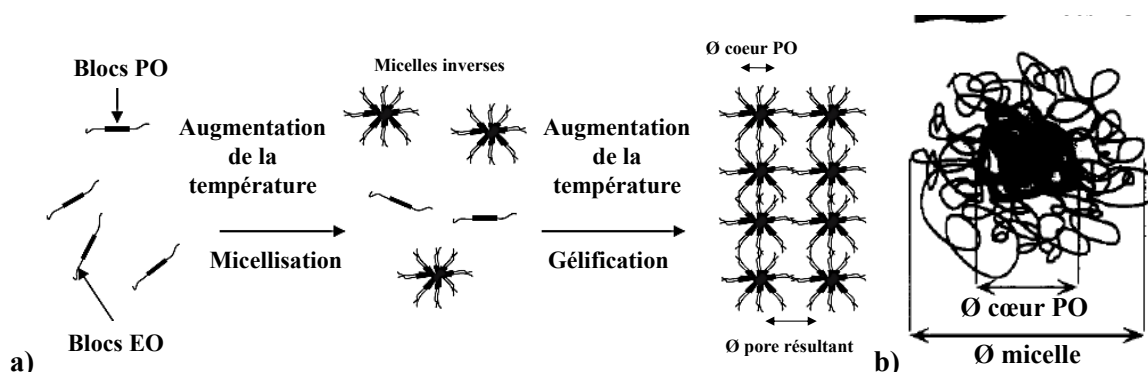
$$(36) \quad HLB = -36,0 \times \frac{N_{PO}}{N_{PO} + N_{EO}} + 33,2$$

Où  $N_{PO}$  et  $N_{EO}$  désignent le nombre de groupements hydrophiles et lipophiles du copolymère, respectivement. Les molécules hydrophiles sont caractérisées par une *HLB* supérieure à 18. Les valeurs de HBL calculées sont de 18,9 et 23,4 pour les copolymères PF-127 et PF-68, respectivement (Tableau 28).

**Tableau 28 : Propriétés des copolymères PF-127 et PF-68 en solution aqueuse, d'après [217, 230].**

Nom commercial	Formule	x ou $N_{EO}$	y ou $N_{PO}$	HLB calculée	EO (%m/m)	CMC à 37°C (mol.L <sup>-1</sup> ), pH 7,4	M (g.mol <sup>-1</sup> ) BASF	CMC calculée à 37°C (g.L <sup>-1</sup> )
Pluronic F-127	$EO_xPO_yEO_x$	106	70	18,88	71,5-74,9	2,80E-06	12600	0,04
Pluronic F-68		80	30	23,38	79,9-83,7	4,80E-04	8400	4,03

Avec une *HLB* supérieure à 18, les copolymères tri-blocs en solution aqueuse à 70 °C, auraient tendance à former des micelles sphériques inverses comme indiqué sur la Figure 59-a [231]. Dans cette configuration, les diamètres des pores résultant après élimination du copolymère correspondraient aux distances entre les périphéries des cœurs constitués de blocs PO (Figure 59-b).



**Figure 59 : Comportement des copolymères tri-blocs en solution aqueuse, d'après [231, 232].**

Des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote ont été mesurées sur des supports synthétisés à partir de sols aqueux, l'un contenant le copolymère PF-127 et l'autre le PF-68 dans des proportions massiques identiques (Figure 60-a). Il s'avère que leurs isothermes sont de type IV (mésoporeux) contrairement à celles du sol ne contenant pas de copolymère qui sont de type II (macroporeux). Le support synthétisé à partir du copolymère PF-68 présente une surface spécifique légèrement inférieure à celle du support synthétisé à partir de PF-127, ainsi qu'un diamètre poreux moyen de 22,5 nm contre 15 nm pour le PF-127 (Figure 60-b). Il aurait été intéressant de mesurer le diamètre des micelles en solution par *DLS* (*Dynamic Light Scattering*) afin de déterminer s'il existe une potentielle corrélation entre le diamètre des micelles formées et le diamètre moyen des pores mesuré par physisorption d'azote.



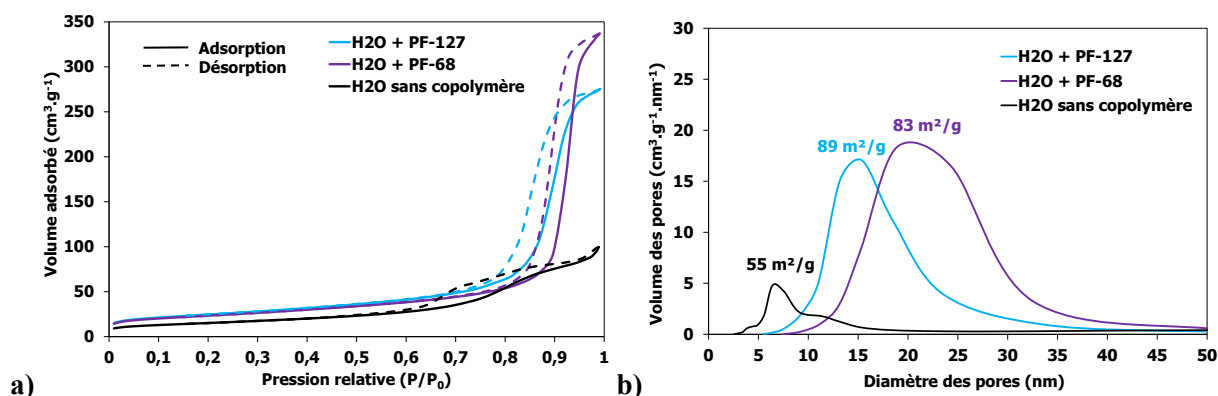


Figure 60 : a) Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote mesurées sur des supports  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  à l'état frais et b) distribution en volume de leurs pores en fonction de leurs diamètres.

L'évolution de leur surface spécifique après vieillissement hydrothermal a par ailleurs été mesurée en fonction de la variation du ratio molaire copolymère/nitrates, noté  $n_o/n_i$ , comme indiqué sur la Figure 61. Il se trouve que pour un ratio  $n_o/n_i$  de 0,0134, les surfaces spécifiques des supports à base de copolymères PF-127 et PF-68 sont très proches tant à l'état frais qu'après vieillissement. En revanche à partir d'un  $n_o/n_i$  de 0,0067, leurs surfaces spécifiques sont légèrement inférieures à l'état frais, et celle relative au PF-68 après vieillissement subit un abattement de 15 %. Enfin, pour un  $n_o/n_i$  de 0,0034, seul le support à base de PF-127 maintient une surface spécifique de  $78 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  alors que celle relative au PF-68 a chuté à  $59 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Après vieillissement, les surfaces spécifiques relatives aux PF-127 et PF-68 présentent un abattement de 18 et 3 %, respectivement. Le meilleur compromis en termes de stabilité hydrothermale de surface spécifique est donc atteint pour un ratio  $n_o/n_i$  de 0,0067 de copolymère PF-127.

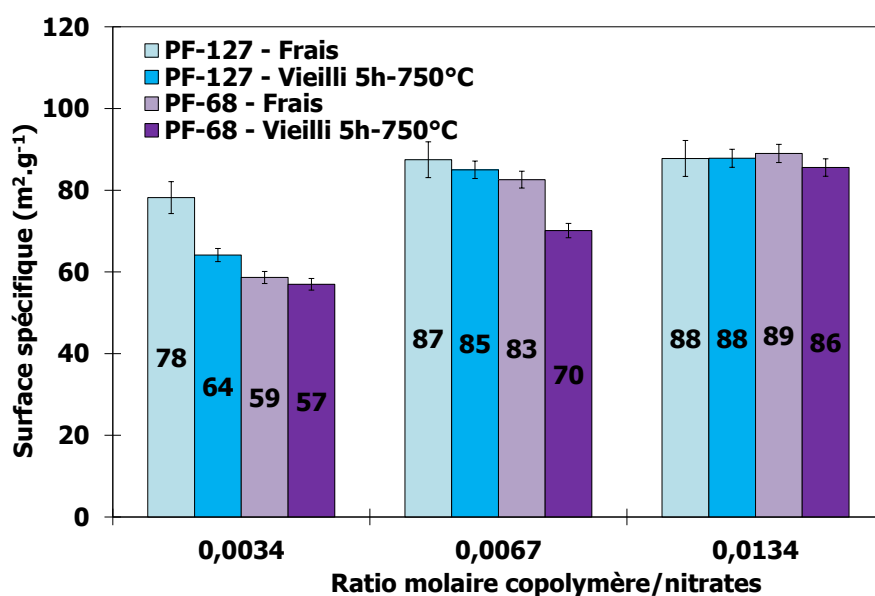
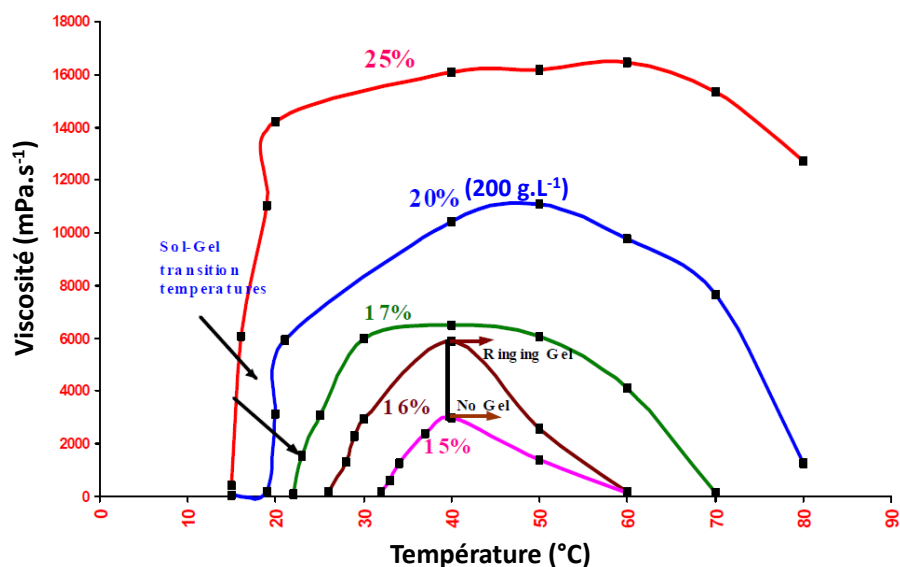


Figure 61 : Evolution de la surface spécifique après vieillissement hydrothermal (5h-750°C) de supports  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  en fonction du ratio copolymère/nitrates du sol.

### 3.3.3. Influence du protocole de synthèse

A ce stade de l'étude, le protocole de synthèse du support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a été optimisé en termes de sécurité, de propriétés microstructurales et de stabilité hydrothermale. Il reste à déterminer s'il est possible de synthétiser un support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  à moindre coût en étudiant la possibilité de concentrer le sol, voire d'accélérer le processus.

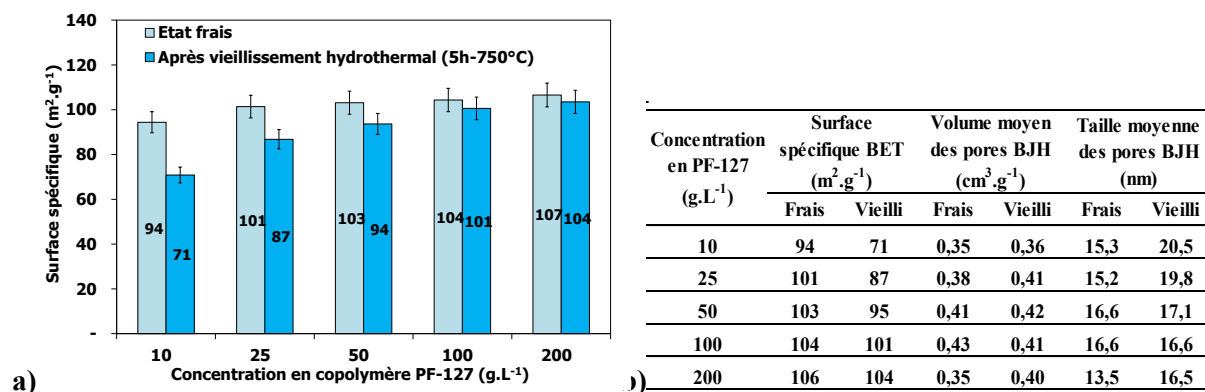
Dans un premier temps, l'influence de la concentration du copolymère dans le sol (de 1 à 20 %m.) sur les propriétés microstructurales est étudiée. D'après la fiche de sécurité du fournisseur, le copolymère tri-blocs PF-127 présente une solubilité dans l'eau supérieure à  $175 \text{ g.L}^{-1}$  à  $23^\circ\text{C}$  (17,5 %m.). Seulement, pour de fortes concentrations ( $> 100 \text{ g.L}^{-1}$ ), le copolymère se dissout plus difficilement et forme des agglomérats. Les mesures de viscosité réalisées par le fournisseur mettent en évidence la thermo-sensibilité du copolymère PF-127 (Figure 62). La viscosité du sol aqueux augmente très fortement avec la concentration en copolymère et la température. Il est donc nécessaire d'abaisser la température de l'eau pour dissoudre de fortes concentrations de copolymère. D'après la Figure 62, il est préférable d'abaisser la température en-dessous de  $18^\circ\text{C}$  pour dissoudre 200 g de PF-127 dans un litre d'eau. D'après les études pour les applications pharmaceutiques, à de telles concentrations, le copolymère PF-127 se dissout en une nuit dans un réfrigérateur à  $5^\circ\text{C}$  [215, 231, 233, 234]. Ce protocole de dissolution a donc été retenu pour la préparation de l'ensemble des sols, concentrés à 10, 25, 50, 100 et  $200 \text{ g.L}^{-1}$  en PF-127.



**Figure 62 : Mesures de la viscosité de sols présentant différentes concentrations en copolymère PF-127, en fonction de la température, d'après [225].**

Les surfaces spécifiques des supports préparés à partir de sols de différentes concentrations en copolymère PF-127 ont été mesurées après calcination et après vieillissement à  $750^\circ\text{C}$  pendant 5 h (Figure 63). A l'état frais, les surfaces spécifiques sont légèrement supérieures d'une dizaine de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$

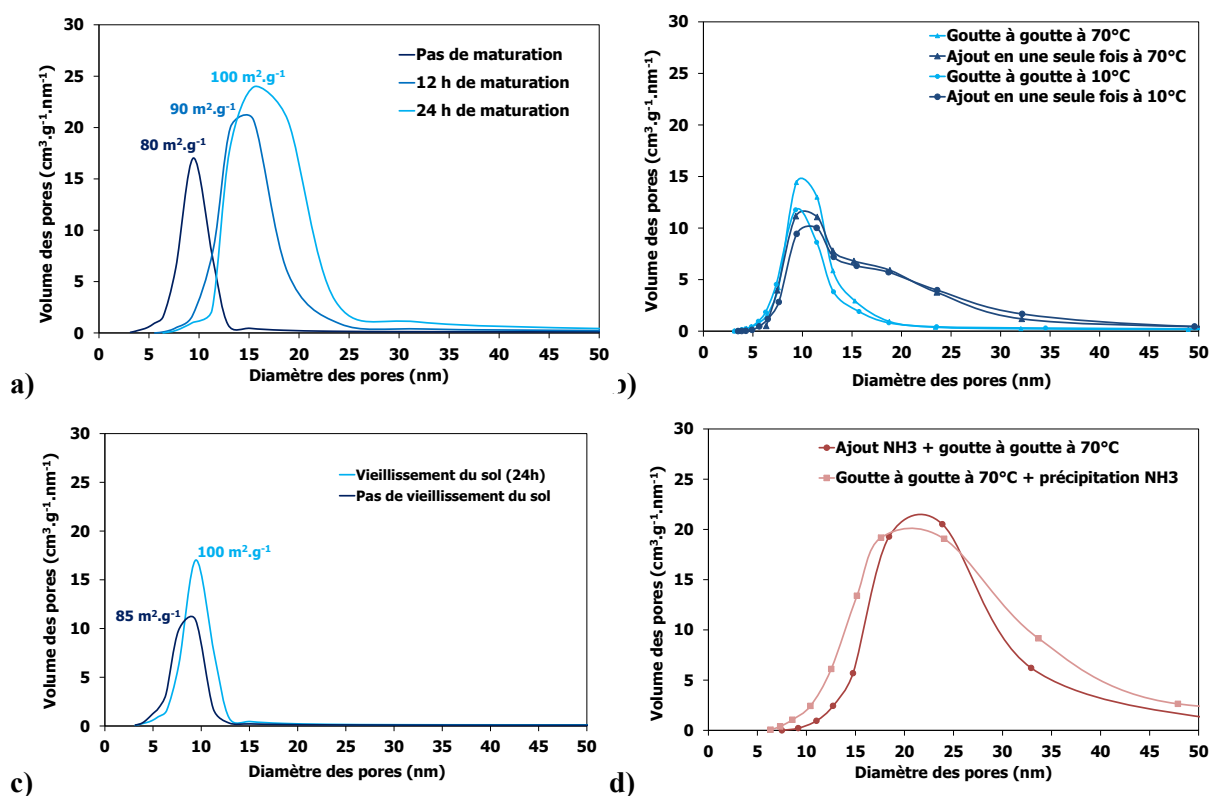
par rapport à celles obtenues ultérieurement avec une concentration de 75 g.L<sup>-1</sup>, du fait d'une meilleure dissolution du copolymère. Après vieillissement, l'abatement de la surface spécifique devient supérieur à l'incertitude de 5 %, soit de 9, 14 et 25 % pour des concentrations de 50, 25 et 10 g.L<sup>-1</sup>, respectivement.



**Figure 63 : Evolution de la surface spécifique de supports MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fonction de la concentration en copolymère PF-127 dans l'eau.**

Par ailleurs, les paramètres suivants ont été étudiés de façon indépendante : durée de maturation et température de la solution aqueuse de copolymères avant l'ajout des nitrates, mode d'ajout des nitrates et durée de vieillissement du sol.

La dissolution du copolymère dans l'eau à 5 °C nécessite au minimum 6 h pour que les agrégats disparaissent complètement. Cette étape a été prolongée à 12 h et 24 h pour évaluer son impact sur la porosité du support. La prolongation de cette étape de dissolution ou « maturation » a pour conséquence d'augmenter légèrement le diamètre des pores comme l'indique la Figure 64-a. Par la suite, il a été décidé de fixer l'étape de dissolution-maturation du copolymère à 12 h car cela permet d'atteindre le meilleur compromis entre la surface spécifique et le maintien de la distribution monomodale des pores. Par ailleurs, les nitrates ont été introduits dans la solution aqueuse de copolymère sortant du réfrigérateur après 6 h à 5 °C ou préalablement chauffée à 70 °C pendant 1 h. D'autre part, les nitrates ont été ajoutés, soit en une fois, soit au goutte à goutte comme il est décrit dans le protocole initial. La distribution en volume en fonction du diamètre des pores des supports ainsi synthétisés est représentée sur la Figure 64-b. L'introduction au goutte à goutte permet d'obtenir une distribution plus resserrée du diamètre des pores du fait d'une meilleure homogénéisation des nitrates, indépendamment de la température du sol. L'ajout au goutte à goutte est donc plus approprié pour assurer une distribution monomodale de la porosité ainsi que des cristallites de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> permettant leur contact quasi-ponctuel.



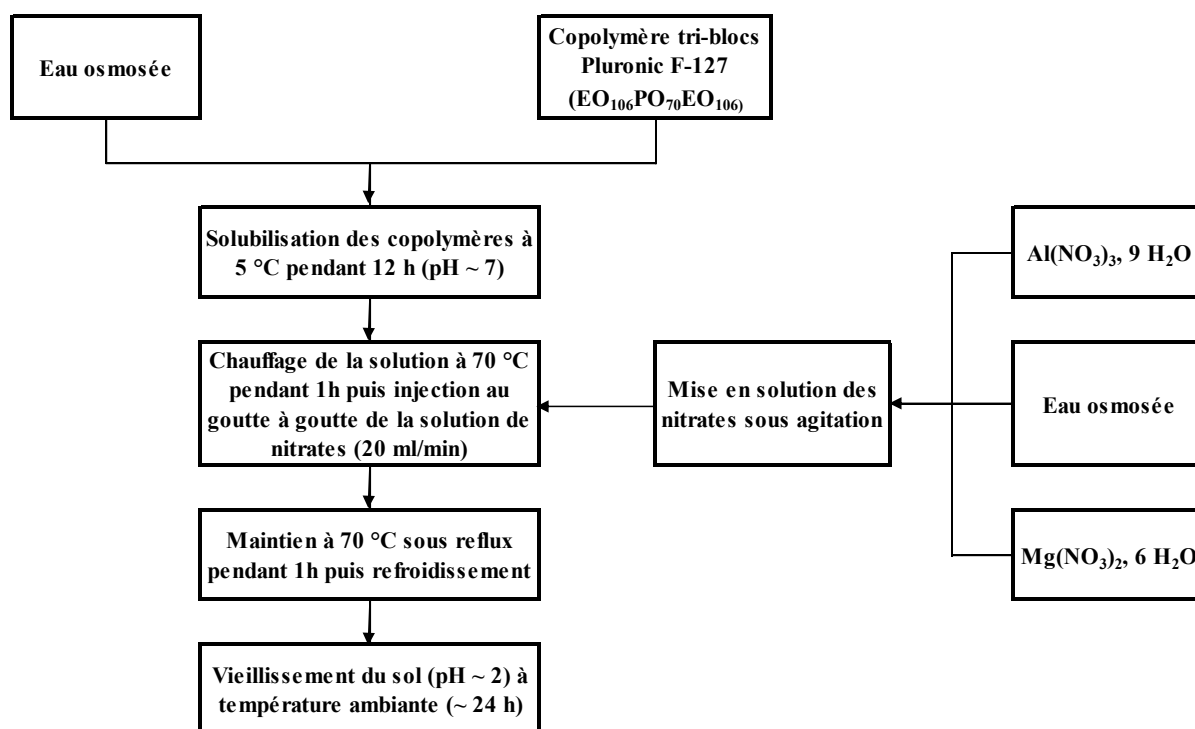
**Figure 64 : Evolution du volume et du diamètre des pores de supports MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fonction a) du temps de maturation, b) du mode et de la température d'ajout des nitrates, c) du vieillissement du sol et d) de l'ajout d'ammoniaque avant ou après la synthèse du sol.**

Puis, le sol a été atomisé directement après refroidissement et après 24 h de vieillissement à température ambiante. La Figure 64-c indique que le vieillissement a un impact positif puisqu'il engendre une augmentation du volume des pores. Le sol sera donc vieilli 24 h préalablement à l'étape d'atomisation.

Enfin, l'ajout d'ammoniaque dans la solution aqueuse de copolymère ou la précipitation des nitrates du sol avec de l'ammoniaque ont pour conséquence d'augmenter le diamètre moyen des pores (Figure 64-d). Ce phénomène est lié à la déstructuration du réseau polymérique par l'ammoniaque qui a tendance à le condenser, indépendamment du stade du protocole de synthèse auquel il est ajouté.

### 3.3.4. Bilan et scale-up

Les optimisations réalisées ont permis de mettre au point un nouveau protocole de synthèse plus sécurisé du point de vue du procédé d'atomisation (Figure 65) puisque l'éthanol et l'ammoniaque ont pu être éliminés de la formulation du sol sans impacter de façon significative les propriétés microstructurales du support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

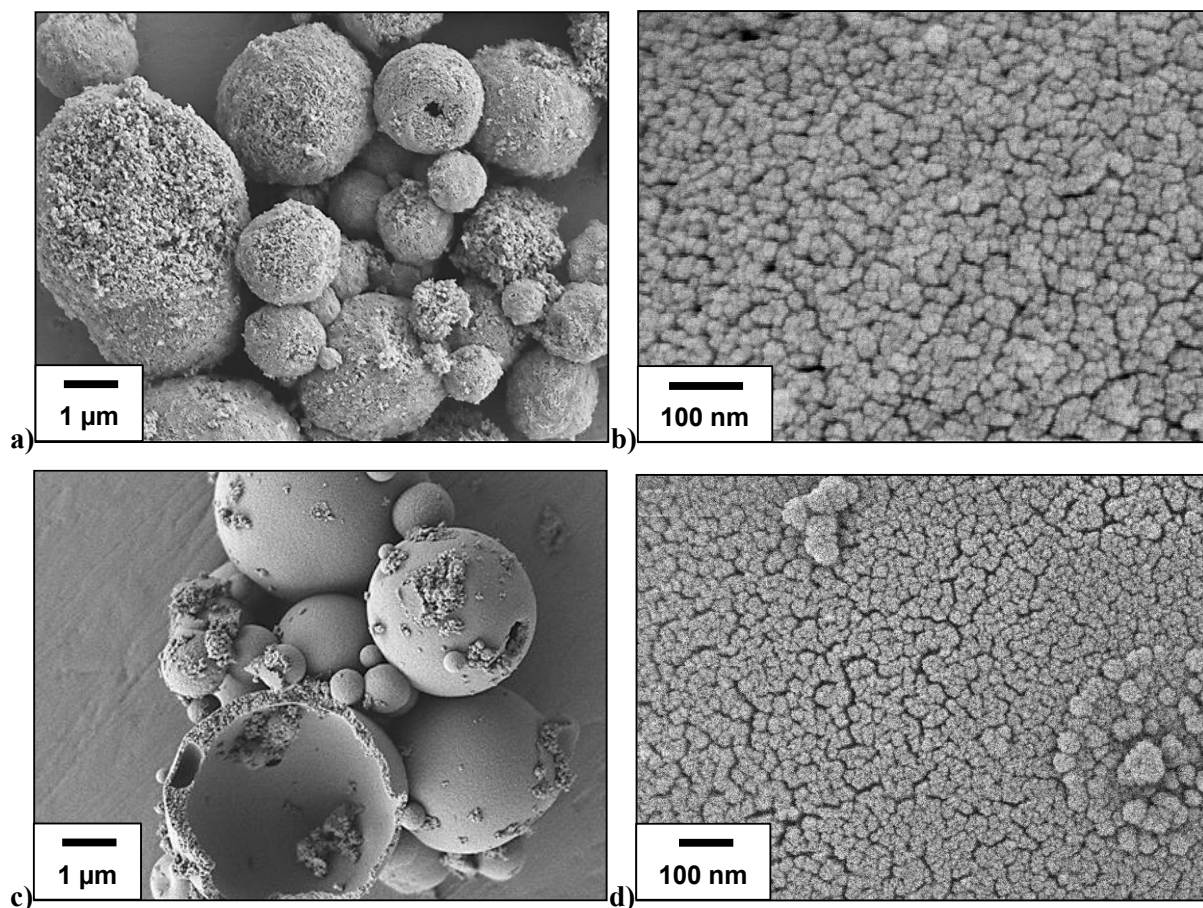


**Figure 65 : Protocole de synthèse optimisé du sol de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  en voie aqueuse.**

Comme l'indiquent les propriétés microstructurales du Tableau 29 et les images MEB-FEG (Figure 66), le support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  obtenu par voie aqueuse répond aux critères de stabilité hydrothermale, en comparaison avec le support du *DOC* de référence (Tableau 20, du § 2.4.2.b, p.69).

**Tableau 29 : Propriétés microstructurales des supports  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  en fonction du protocole de synthèse.**

Protocole de synthèse du support $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	Etat du support	Surface spécifique BET ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Volume moyen des pores BJH ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	Taille moyenne des pores BJH (nm)	Taille moyenne des cristallites (nm)
Protocole de référence	Frais	89,4	0,39	17,5	13
Protocole de référence	Vieilli (5h-750°C)	84,8	0,51	20	18
Protocole en voie aqueuse	Frais	88,89	0,40	18,3	15
Protocole en voie aqueuse	Vieilli (5h-750°C)	86,2	0,41	19,1	18
Protocole optimisé en voie aqueuse	Frais	103,13	0,41	16,6	15
Protocole optimisé en voie aqueuse	Vieilli (5h-750°C)	94,66	0,42	17,1	20



**Figure 66 : Images MEB-FEG de granules atomisées de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  synthétisées suivant le protocole optimisé en voie aqueuse, a) et b) à l'état frais, c) et d) après un vieillissement hydrothermal à 750 °C pendant 5 h.**

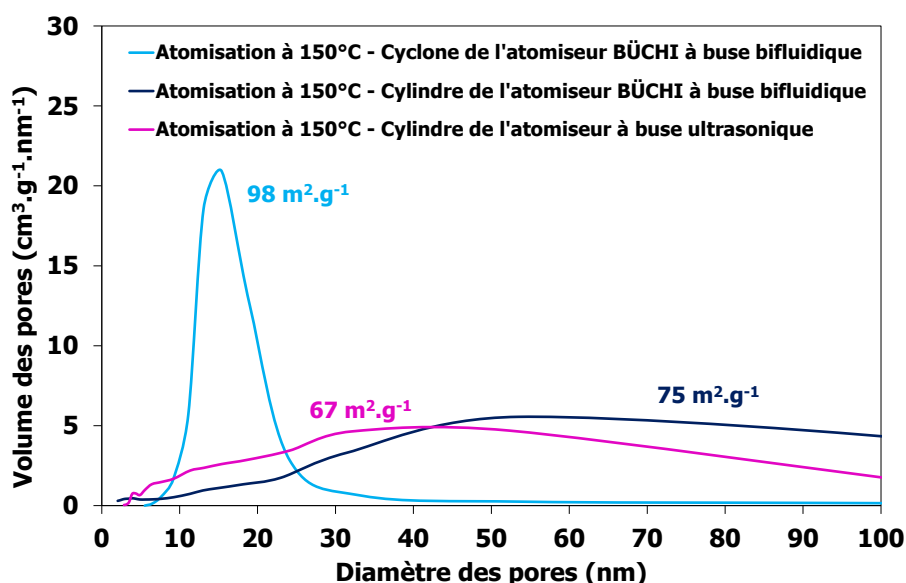
De plus, la température d'atomisation a pu être augmentée, ainsi que la concentration du sol en précurseurs, ce qui a permis d'atteindre un rendement quatre fois plus important qu'avec le protocole de synthèse initial. Le coût de revient des supports ainsi synthétisés a été estimé, d'une part à l'échelle laboratoire, à partir de précurseurs ultra-purs, et d'autre part, à l'échelle semi-industrielle en utilisant des nitrates de pureté inférieure, comme indiqué dans le Tableau 30. Il est ainsi possible de synthétiser 40 g de poudre de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  par litre de sol atomisé avec un coût de revient pour les matières premières de 20 €/kg, dans le cas où les nitrates sont de pureté inférieure à 70 %.

**Tableau 30 : Coût de revient des matières premières en fonction des paramètres du protocole de synthèse du support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .**

Protocole de synthèse	Rapport $n_o/n_i$	Concentration en PF-127 (g.L <sup>-1</sup> )	Température d'atomisation (°C)	Rendement (g.L <sup>-1</sup> de sol)	Coût des matières premières (pureté > 98 %) (€/g)	Coût des matières premières (pureté < 70 %) (€/kg)
Protocole de référence	0,0067	75	130	10	3	60
Protocole en voie aqueuse optimisé	0,0067	50	150	30	0,65	15
	0,0067	100	150	40	0,95	20

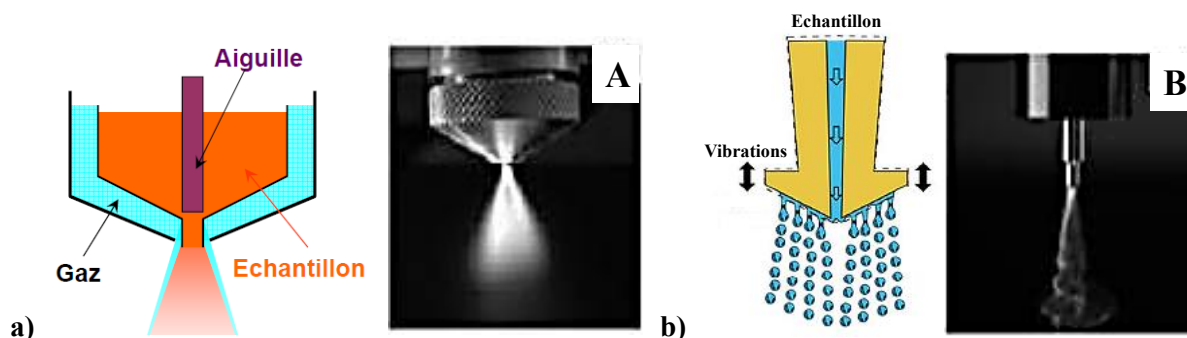


Enfin, le *scale-up* de l'étape de séchage par atomisation a été réalisé par la société 3DCeram chez une société sous-traitante équipée d'un atomiseur à buse ultra-sonique. La distribution en taille des diamètres poreux obtenue avec ce dernier est plus large, car constituée de pores de faibles volumes, contrairement à la distribution monomodale de la poudre prélevée dans le cyclone de l'atomiseur B-290 de BÜCHI (Figure 67). En revanche, ces supports présentent une distribution similaire à celle de la poudre atomisée prélevée dans le cylindre de séchage de l'atomiseur B-290 de BÜCHI. Cette poudre correspond aux plus fines gouttelettes qui sont séchées quasiment instantanément de manière non uniforme et dont les granules n'ont pas une forme sphérique.



**Figure 67 : Distribution du volume en fonction du diamètre des pores de supports  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  récupérés dans le cylindre ou dans le cyclone d'atomiseurs équipés de buses bifluidique ou ultrasonique.**

Cette différence de porosité peut s'expliquer par les différences de fonctionnement des buses bifluidique et ultrasonique présentées sur la Figure 68. A débit équivalent, une buse ultrasonique va éjecter, sous l'effet de vibrations, des gouttelettes plus fines qu'une buse bifluidique, qui utilise de l'air comprimé pour les fractionner. Il est donc nécessaire d'abaisser le débit et la température d'entrée de l'atomiseur équipé d'une buse ultrasonique par rapport aux paramètres utilisés sur l'atomiseur B-290 de BÜCHI équipé d'une buse bifluidique.



**Figure 68 : Schéma de principe a) d'une buse bifluidique montée sur l'atomiseur B-290 (BÜCHI) et b) d'une buse ultrasonique [224].**

### 3.3.5. Conclusions

Le développement du support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  à porosité méso-structurée et l'optimisation des protocoles de synthèse par voie sol-gel et par atomisation ont permis de mettre au point un support ultra-divisé de  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , stable sous atmosphère hydrothermale (5 h à  $750^\circ\text{C}$ ), non commercialisé à ce jour. En effet, la majorité des poudres à surface spécifique élevée sont synthétisées par précipitation et ne présentent pas d'arrangement particulier de leurs cristallites généralement de morphologie aciculaire (Cf. Figure 94-B1 du § 4.3.2, p.149). L'objectif des travaux des deux prochains chapitres est de démontrer dans quelle mesure cette méso-structure peut permettre d'améliorer les interactions métal-support pour l'application à la dépollution automobile dans les catalyseurs d'oxydation Diesel.





## 4. EVALUATION DE LA STABILITE HYDROTHERMALE DE PHASES ACTIVES Pt-Pd SUPPORTEES SUR $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

---

### 4.1. Préparation d'un catalyseur supporté

#### 4.1.1. Introduction

Il existe de nombreuses techniques de préparation de catalyseurs supportés qui peuvent être classées en deux grandes catégories : les préparations en voie sèche et celles en voie humide [235]. Parmi ces techniques, c'est l'imprégnation en voie humide qui est la plus communément utilisée pour élaborer des catalyseurs supportés du fait de la facilité de mise en œuvre [236]. Le support catalytique est directement mis en contact avec les précurseurs de la phase active et/ou des additifs organiques, avant d'être séché puis calciné, voire activé [237]. Suivant le volume de la suspension, il existe deux types d'imprégnation : l'*incipient wetness impregnation* dans le cas où le volume de la solution contenant le précurseur ne dépasse pas le volume poreux du support catalytique ; et l'imprégnation en voie humide, lorsque la solution est en excès. Bien que ces techniques ne génèrent aucune interaction chimique entre le support et les précurseurs, elles permettent d'obtenir de bonnes dispersions de la phase active. Les propriétés du catalyseur dépendent directement des conditions de post-traitement (rampe et température de calcination, durée du palier, atmosphère), mais également des propriétés du support catalytique.

#### 4.1.2. Le protocole d'imprégnation

Dans le cadre de ces travaux, la technique d'imprégnation en voie humide sera utilisée comme technique de référence pour la préparation de l'ensemble des phases actives. Afin de contrôler plus facilement la teneur en *PGM*, la solution aqueuse contient la quantité théorique, préalablement fixée, de précurseurs de la phase active. Le nitrate de platine ( $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ ) et le nitrate de palladium ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ) (Umicore, Belgique) sont utilisés sous forme de solutions concentrées à 17,31 et 20,81 %m. en Pt et Pd, respectivement. La proportion de *PGM* des catalyseurs bimétalliques sera identique à celle du *DOC* de référence étudié dans le Chapitre 2, c'est-à-dire de 2,5 %m. en *PGM* avec un ratio massique Pt:Pd de 3:2.

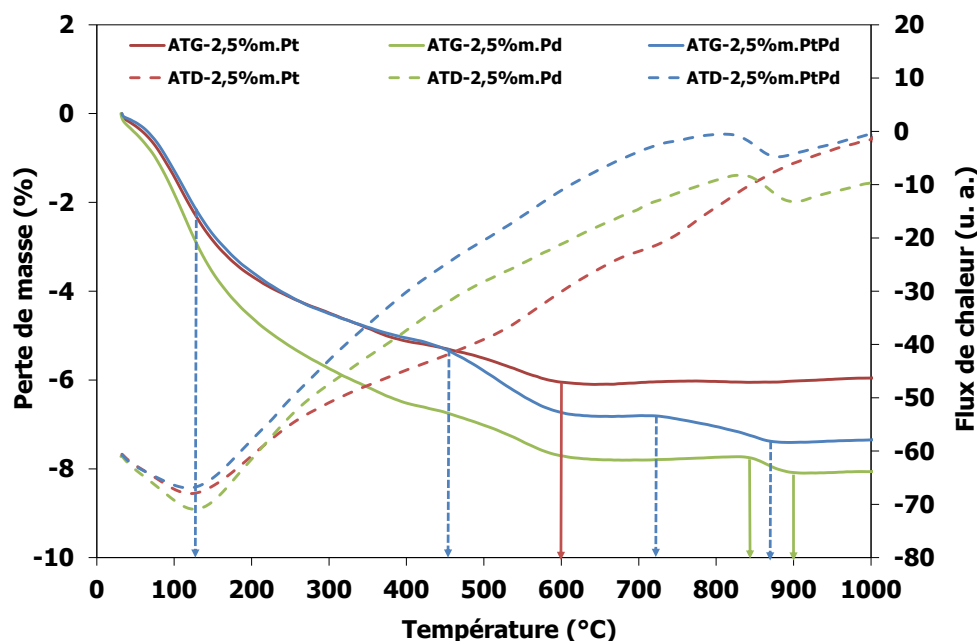
Le support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  atomisé, puis calciné sous air à 450 °C, est dispersé dans de l'eau osmosée par agitation magnétique. Les solutions de nitrates de Pt et Pd étant ajoutées simultanément, le support est dit co-imprégné. La suspension est ensuite placée sous ultrasons pendant 5 min à 300 watts afin de disperser les précurseurs tout en préservant la microstructure des granules atomisés. L'eau osmosée est évaporée à 120 °C sur une plaque chauffante sous agitation magnétique. Le support

co-imprégné doit encore être calciné afin d'éliminer les nitrates et de fixer les oxydes métalliques sur le support. L'ajustement de la température de calcination doit permettre de décomposer les nitrates sans engendrer de coalescence de la phase active ou d'interactions métal-support trop fortes (encapsulation).

#### 4.1.3. Caractérisations physico-chimiques

Dans un premier temps, des analyses ATD-TG ont été réalisées sous air sur trois catalyseurs supportés sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , chargés à 2,5 %m. en *PGM*, afin de déterminer leur température de calcination optimale. Deux des catalyseurs sont monométalliques et notés 2,5%*m*.Pt et 2,5%*m*.Pd, et le troisième est bimétallique et noté 2,5%*m*.PtPd. Le catalyseur monométallique Pd présente une perte de masse globale plus importante que les deux autres catalyseurs du fait de sa capacité à adsorber davantage d'oxygène que le platine sur une gamme de températures allant de 80 à 600 °C (Figure 69) [92]. Les trois catalyseurs présentent une perte de masse d'environ 2,5 et 3 % à 130 °C, accompagnée d'un pic exothermique. Cette perte de masse correspond à la superposition de deux phénomènes. Le premier, endothermique, correspond à la perte de l'eau physisorbée et chimisorbée et le second, très exothermique, à la combustion des nitrates. La décomposition de ces derniers se poursuit jusqu'à 450 °C et est associée à une diminution de la pente des courbes ATD. A partir de 450 °C, la perte de masse des trois catalyseurs s'accélère à nouveau jusqu'à 600 °C. Puis vers 720 °C, le catalyseur bimétallique présente à nouveau une perte de masse qui se termine vers 875 °C. Cette dernière est également observable entre 850 et 900 °C sur la courbe ATG du catalyseur au palladium. La température de calcination du catalyseur bimétallique a donc été fixée à 450 °C car au-delà, les oxydes de Pt et Pd commencent à se décomposer.

Les analyses ATD-TG ont été complétées par des analyses de diffraction des rayons X en température et *XPS* afin de déterminer quels composés se forment et se décomposent lors d'un traitement thermique sous air. Ces analyses HT-DRX ont également été réalisées sur trois catalyseurs dont deux monométalliques, notés 10%*m*.Pt/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et 10%*m*.Pd/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , et un bimétallique noté 10%*m*.PtPd(3:2)/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Ces derniers ont été chargés à 10 %m. en métaux précieux afin de pouvoir détecter leur présence lors des analyses par diffraction et spectroscopie photo-électronique des rayons X, dont les limites de détection sont de l'ordre de quelques pourcents massiques.



**Figure 69 : Courbes ATD-TG des catalyseurs 2,5%*m*.Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2,5%*m*.Pd/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, réalisées sous air.**

Les évolutions cristallographiques de ces trois catalyseurs ayant été suivies in situ par analyses HT-DRX sont présentées sur la Figure 70. Les échantillons présentent une phase cristallographique unique, repérée par un trait vertical, correspondant à l'aluminate de magnésium de structure spinelle (*JCPDS* 76-6279). Le catalyseur monométallique Pt présente à partir de 600 °C, une phase correspondant au platine métallique (*JCPDS* 01-0112). Les pics de diffraction correspondants, repérés par un carré, s'affinent avec l'élévation de la température (Figure 70-A). En revanche, aucune phase correspondant à un oxyde de Pt n'est identifiable avec certitude. Ceci peut être dû à une dispersion importante de cette phase ou à une taille de particule de l'ordre du nanomètre. Sur la Figure 70-B, le catalyseur monométallique Pd présente une déformation de sa ligne de base entre 33 et 35 °, repérée par un rond, et due à la présence d'un composé amorphe d'oxyde de palladium (*JCPDS* 01-2428). Cette phase amorphe commence à cristalliser à partir de 700 °C, puis les pics de diffraction correspondants disparaissent à partir de 850 °C. Parallèlement, une nouvelle phase correspondant au palladium métallique apparaît autour de 750 °C (*JCPDS* 46-1043). Le positionnement des pics de diffraction de Pt<sup>0</sup> et Pd<sup>0</sup> est étant très proche, il est difficile de les identifier avec certitude uniquement à partir du diffractogramme X du catalyseur bimétallique (Figure 70-C). Ce dernier présente l'ensemble des phases cristallines identifiées sur les Figure 70-A et 71-B. La perte de masse observée de 720 à 875 °C sur les courbes ATG de la Figure 69 correspond donc à la décomposition d'oxydes de Pd.

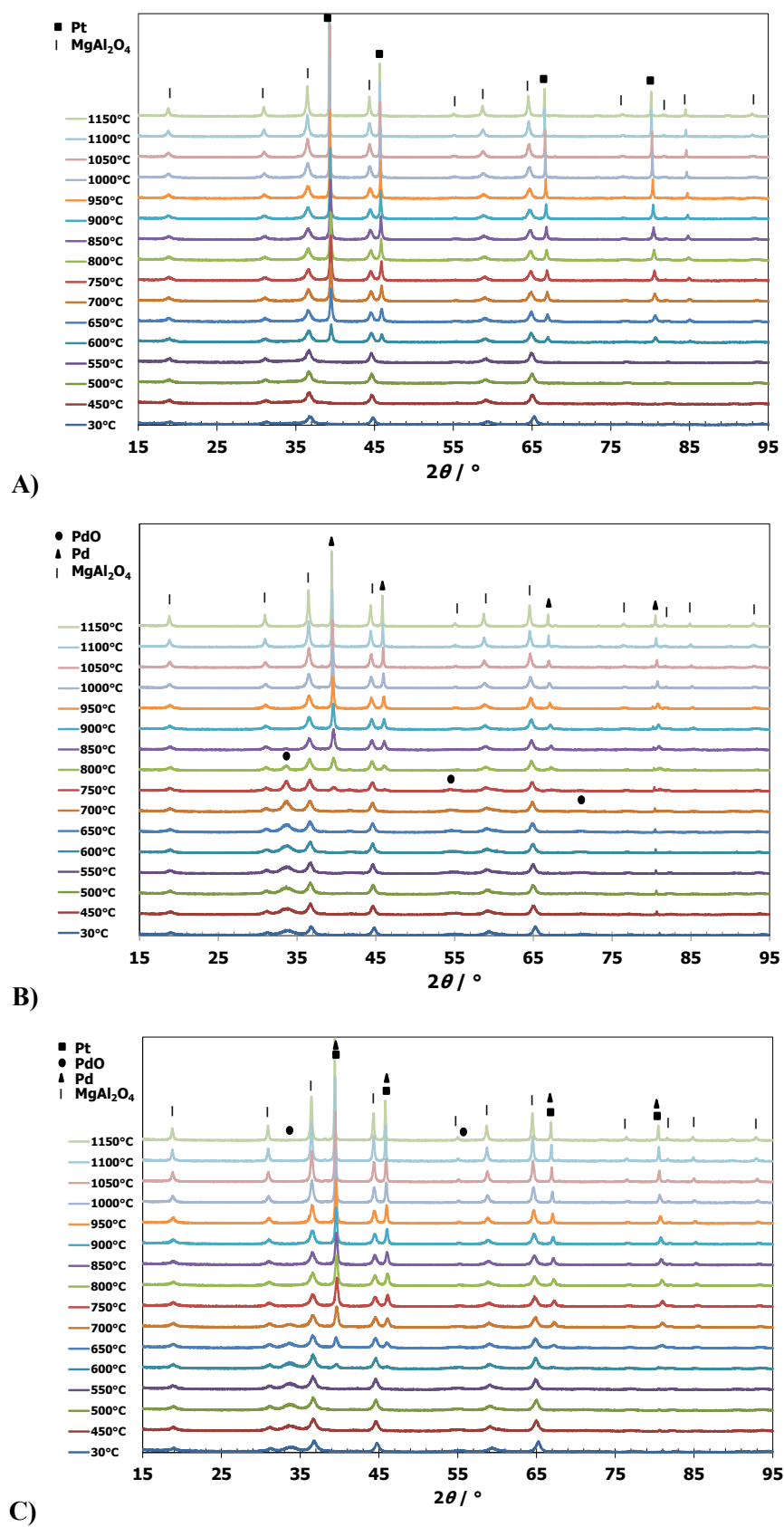


Figure 70 : Diffractogrammes X en température de catalyseurs A) 10%*m*.Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, B) 10%*m*.Pd/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et C) 10%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

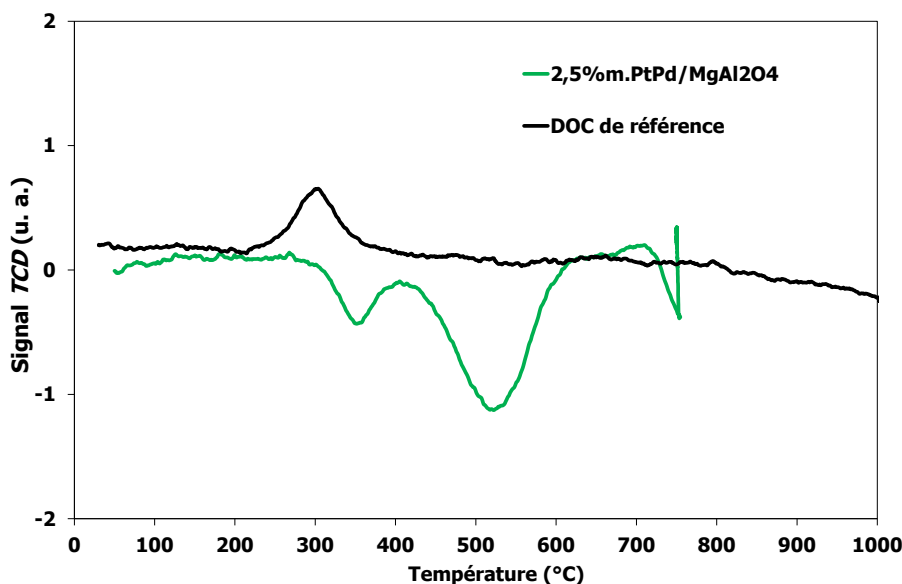
Des analyses *XPS* ont alors été réalisées afin de déterminer le degré d'oxydation des éléments de la phase active après calcination à 450 °C. L'analyse *XPS* du support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  calciné à 900 °C est utilisée comme référence pour comparaison avec les trois catalyseurs supportés. D'après les énergies de liaison ( $E_L$ ) présentées dans le Tableau 31, la raie O 1s est déconvoluée en trois pics, pour des  $E_L$  de 530,445 eV, 531,498 eV et 532,992 eV. Les deux premières contributions sont attribuées aux liaisons M-O, M représentant les métaux Mg et Al. La troisième contribution est due à des groupements hydroxyles présents en surface du spinelle ou à de l'eau physisorbée. Les raies Mg 2s, Al 2p et Mg 2p associées aux liaisons Mg-O et Al-O présentent des  $E_L$  de 88,788 eV, 74,306 eV et 50,035 eV, respectivement. Les valeurs d' $E_L$  des raies O 1s, Mg 2s, Al 2p et Mg 2p ne varient pas pour les quatre échantillons analysés. La présence de platine et/ou de palladium ne perturbe pas les liaisons Mg-O et Al-O, ni les liaisons hydroxyles en surface. De même, les valeurs d' $E_L$  attribuées aux différentes contributions composant les raies Pt 4d et Pd 3d sont très proches indépendamment du fait qu'il s'agisse d'un catalyseur monométallique ou bimétallique. Seule la valeur d' $E_L$  du catalyseur monométallique Pt, correspondant à la contribution de la raie Pt 4d<sub>3/2</sub>, est légèrement supérieure à celle du catalyseur bimétallique. Les valeurs d' $E_L$  des raies Pd 3d<sub>3/2</sub> mettent en évidence la présence d'ions Pd<sup>2+</sup> dans PdO [175, 238]. Les valeurs d' $E_L$  des raies Pt 4d<sub>3/2</sub> et 4d<sub>5/2</sub> indiquent la présence de Pt(II) et Pt(IV), bien que ces derniers soient indétectables par HT-DRX, respectivement. Enfin, ces données sont en corrélation avec la perte de masse observable de 450 à 600 °C sur les courbes ATG du catalyseur monométallique Pt, correspondant à la décomposition des oxydes de platine [198].

**Tableau 31 : Energies de liaison relatives au support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  calciné à 900 °C et aux catalyseurs 10%*m*.Pt/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , 10%*m*.Pd/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et 10%*m*.PtPd(3:2)/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  calcinés à 450 °C après imprégnation.**

Energies de liaison (eV)										
Echantillon	O 1s			Pd 3d	Pt 4d		Mg 2s	Al 2p	Pt 4f	
	O - Mg	O - Al	O - H <sub>2</sub>	Pd - O	Pt (II)	Pt (IV)	Mg - O	Al - O	Pt (II)	Pt (IV)
10% <i>m</i> .Pt[450°C]/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	530,668	531,711	533,282		315,857	318,108	88,993	74,943	72,508	74,191
10% <i>m</i> .Pd[450°C]/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	530,705	531,746	533,240	336,856			88,992	74,560		
10% <i>m</i> .PtPd[450°C]/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$	530,543	531,568	533,079	336,867	315,227	318,069	88,882	74,856	72,325	74,039
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [900°C]	530,445	531,498	532,992				88,788	74,306		

Par ailleurs, une *TPO* a été réalisée sur un catalyseur 2,5 %*m*.PtPd(3:2)/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , calciné à 450 °C pendant 4 h sous air, afin de vérifier la présence des oxydes de Pt et de Pd et de le comparer au *DOC* de référence à l'état frais (Figure 71). Contrairement au profil de *TPO* de ce dernier, celui du catalyseur 2,5%*m*.PtPd(3:2)/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ne présente que des pics négatifs de faible intensité correspondant à des relargages d'oxygène entre 300 et 400 °C, 400 et 650 °C, ainsi qu'au-delà de 700 °C. Toutefois, le profil s'arrête à 750 °C, température à laquelle sont réalisés les vieillissements hydrothermaux. L'absence de pic positif confirme donc que ce catalyseur est dans son état d'oxydation maximal après calcination à 450 °C. Ces résultats sont en accord avec les températures de

formation des oxydes de Pt et Pd trouvées dans la littérature, dès 200 °C pour PdO, autour de 100 °C pour PtO et 300 °C pour PtO<sub>2</sub> [92, 115]. En accord avec l'ensemble des analyses précédentes, le premier pic correspond à la décomposition de PtO, le second à celle de PtO<sub>2</sub> et le troisième à celle de PdO [92, 198].



**Figure 71 : Profils de *TPO* du catalyseur 2,5%PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et du *DOC* de référence à l'état frais.**

L'objectif de ces travaux est avant tout d'évaluer la surface métallique active (SMA), soit la surface de catalyseur accessible dans les conditions de fonctionnement d'un *DOC* (300 à 600 °C) sous atmosphère hydrothermale (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 70/20/10 %vol.). Avant de procéder à des mesures de la SMA par chimisorption de H<sub>2</sub>, il est nécessaire de connaître la température à laquelle les espèces oxydées peuvent être réduites ainsi que la quantité de *PGM* accessible pour la réaction catalytique étudiée.

Dans un premier temps, des analyses de réduction programmée en température (*TPR*) ont été réalisées sur un catalyseur bimétallique et deux catalyseurs monométalliques supportés sur MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> afin de déterminer les espèces oxydées en présence (Figure 72). Le catalyseur bimétallique présente quatre pics de réduction bien distincts, situés à 100, 250, 400 et au-dessus de 800 °C. Ils correspondent à la réduction simultanée d'espèces oxydées de Pt et de Pd. Ils sont respectivement retrouvés sur les profils de *TPR* des catalyseurs monométalliques au Pt et au Pd, bien que leurs intensités soient plus faibles. Le comportement de catalyseurs supportés au cours de traitements en température sous atmosphère contrôlée dépend essentiellement : i) de la nature et de la teneur en précurseurs de la phase active, ii) de la nature du support catalytique, iii) de la température du traitement thermique et iv) de la nature de l'atmosphère [61, 115, 185, 198, 239-243]. Plus les interactions entre le support et la phase active sont fortes, plus la température à laquelle les oxydes peuvent être réduits est élevée. De plus, la géométrie des particules de la phase active est déterminée par ces interactions métal-support, de même

que leur état de dispersion sur le support. Les oxydes réduits à basse température se présentent généralement sous la forme de cristallites en 3D (*bulk particles*) ou d'agrégats de particules amorphes en faible interaction avec le support via des liaisons de type Van der Waals. Ceux réduits à plus haute température se trouvent dans un état plus dispersé sous la forme de complexes de surface en 2D (*raft-like particles*) du fait d'une forte interaction avec les sites réactifs via des liaisons iono-covalentes de type M-O-Al ou M-O-Mg avec le support (avec M = Pt ou Pd) [40, 61, 239, 244, 245]. Ces complexes de surface en 2D se retrouvent généralement sur des catalyseurs très faiblement chargés en métaux précieux et présentent la particularité de pouvoir se redisperser lors de traitements thermiques sous atmosphère oxydante à partir de 500 °C, contrairement aux catalyseurs fortement chargés en PGM (> 3,3 % massiques), dont la phase active coalesce davantage [61, 115, 240]. Enfin, ces particules de très petite taille ont tendance à s'oxyder facilement en atmosphère oxydante car elles présentent une fraction d'atomes plus importante sur lesquels les atomes d'oxygène peuvent se chimisorber [115].

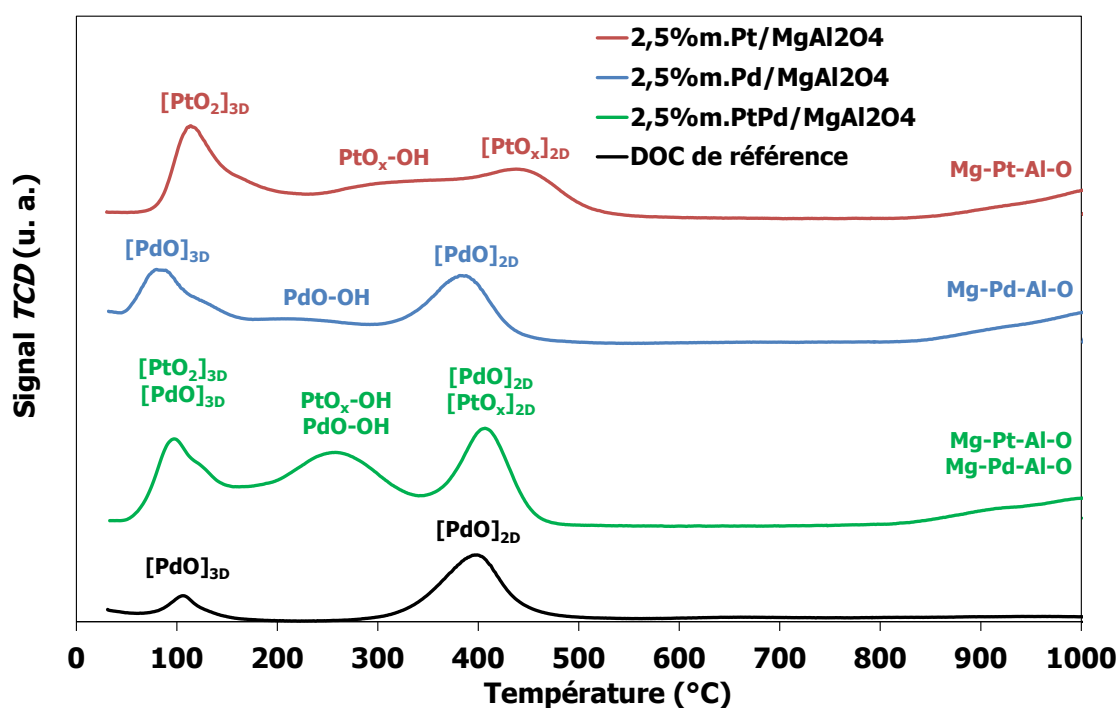


Figure 72 : Profils de TPR du DOC de référence et des catalyseurs 2,5%Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2,5%Pd/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et 2,5%PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

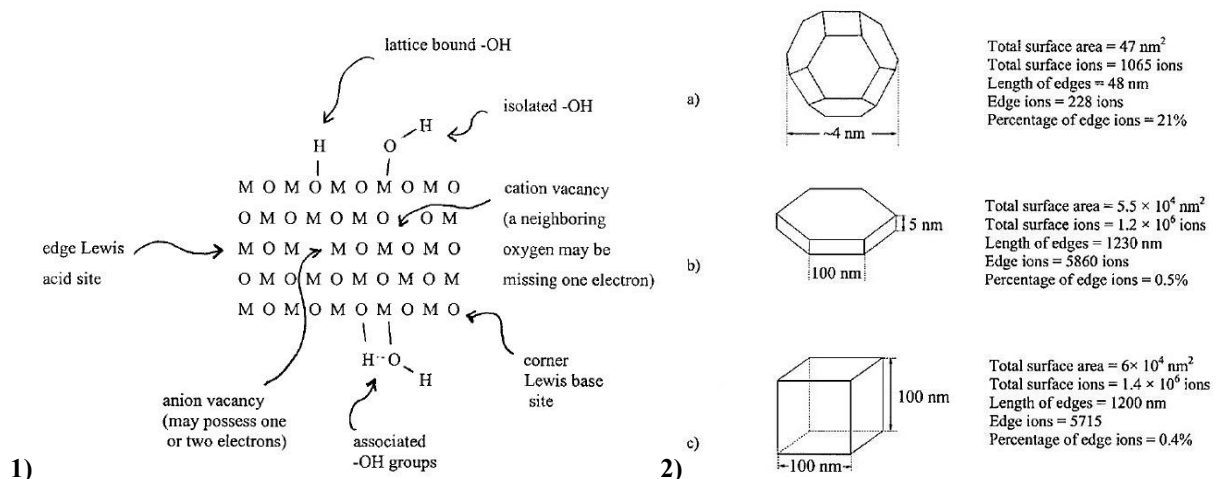
Concernant le support catalytique synthétisé par voie sol-gel et atomisé, il faut rappeler qu'il se présente sous la forme de cristallites facettées de moins de 20 nm de diamètre, avec une sous-stœchiométrie en oxygène et en aluminium. Sa formule générale peut alors s'écrire sous la forme MgAl<sub>2-x</sub>O<sub>4-y</sub>. De plus, les cristaux ioniques tels que MgO et MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, présentent des enthalpies de cristallisation (énergie de réticulation) et des points de fusion élevés du fait de leur importante ionicité. En théorie, de très petites cristallites avec des énergies de cohésion élevées devraient être stables et résistantes à la fusion, à la migration d'ions et d'atomes et au grossissement sous l'effet de la



température. Généralement, les nano-cristallites présentent de nombreuses facettes avec de nombreux sites de surface dont la réactivité est très élevée, tels que des sites positionnés aux sommets, sur les arêtes ou sur un site ionique. Il est donc possible de trouver de nombreux sites à très forte réactivité sur le support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , tels que [246] :

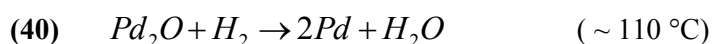
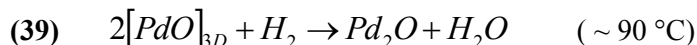
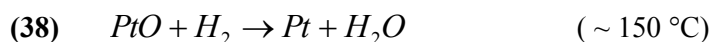
- les sites  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  de type acide de Lewis ;
- les sites  $\text{O}^{2-}$  de type base de Lewis ;
- les hydroxyles liés à la structure ;
- les groupements hydroxyles isolés ;
- les sites vacants cationiques et anioniques.

Les sites insaturés tels que  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  recherchent pour se stabiliser à délocaliser leurs charges négatives ou positives. Ces sites sont donc prêts à accepter des réactifs présentant un caractère d'acide ou de base de Lewis. De plus, les groupements hydroxyles résiduels présents à la surface du matériau support favorisent également la réactivité de ce dernier. Enfin, cette réactivité de surface des matériaux se présentant sous forme de nano-cristaux est également due à leur géométrie et plus particulièrement à la surface qu'ils développent et donc au nombre de sites réactifs comme le montrent les trois géométries présentées sur la Figure 73-2. La proportion de sites ioniques positionnés aux sommets est de 0,4 et 0,5 % dans le cas de matériaux polycristallins et constitués de microcristaux, respectivement. Dans le cas de nano-cristaux, la proportion des sites ioniques positionnés aux sommets atteint un taux bien supérieur de 21 %.



**Figure 73 : 1) Représentation des sites réactifs présents sur un oxyde métallique très ionique et 2) modèles d'arrangement de nano-cristaux ioniques sous forme a) de polyèdre dans le cas de nano-cristaux obtenus par voie aérogel, b) d'hexagone dans le cas de micro-cristaux obtenus par voie céramique traditionnelle et c) de cube dans le cas d'un matériau poly-cristallin [246].**

Le premier pic de réduction observable sur le profil de *TPR* du catalyseur bimétallique (Figure 72), présentant un épaulement à 110 °C, correspond à la décomposition en deux étapes d'oxydes de platine suivant les équations (37) et (38) [198] et d'oxydes de palladium suivant les équations (39) et (40) [247] :



Le second pic de réduction de la Figure 72 situé entre 150 et 350 °C sur le profil de *TPR* du catalyseur bimétallique est propre aux catalyseurs supportés sur  $MgAl_2O_4$ . Ce pic peut être dû à la nature du support comme à celle des précurseurs de métaux précieux. Certains auteurs l'ont attribué à l'utilisation de solutions de précurseurs et leurs interactions avec des groupements hydroxyles du support [193, 199, 248]. Les complexes de Pt et Pd étant chargés positivement dans les solutions de nitrates dont le pH est proche de 2, les interactions électrostatiques entre ces complexes et le support sont donc répulsives dans les conditions d'imprégnation. Il est possible que ces complexes s'ancrent sur le support  $MgAl_2O_4$  par des échanges de ligands entre les terminaux  $H_2O$  des complexes  $PtO_2 \cdot xH_2O$  et  $Pd \cdot yH_2O$  et/ou les groupements hydroxyles présents à la surface du support. Ces groupements hydroxyles ont été identifiés sur la Figure 74 présentant les spectres *FTIR* de supports  $MgAl_2O_4$  calcinés à 900, 1000 et 1200 °C.

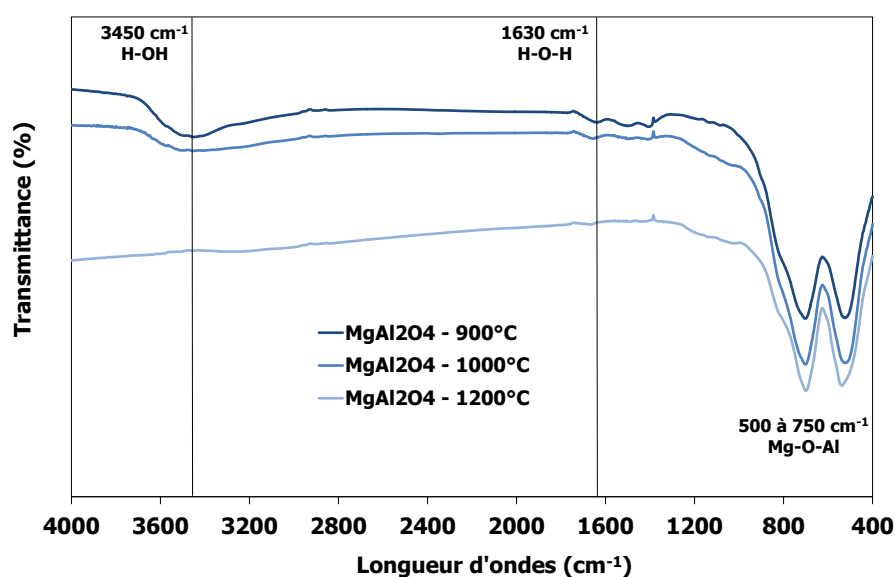
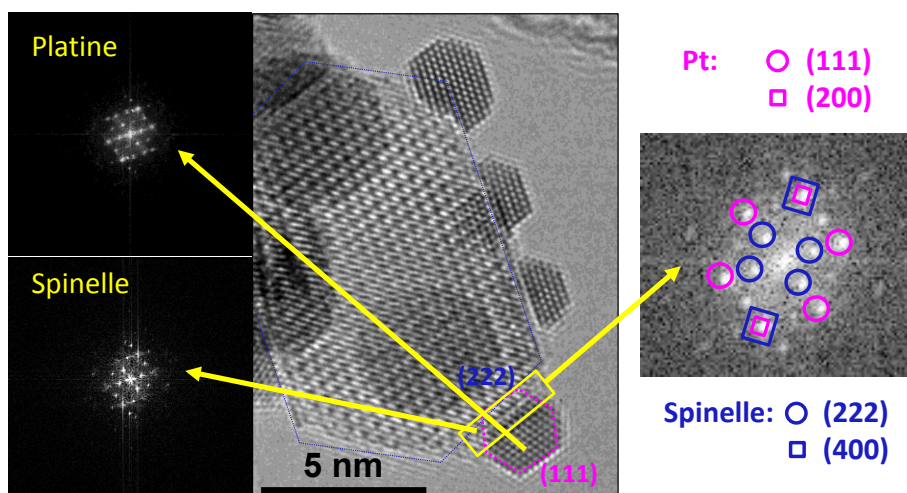


Figure 74 : Spectres d'absorption IR de supports  $MgAl_2O_4$  calcinés à 900, 1000 et 1200 °C.

L'intensité des bandes situées à 3400 et 1630  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux vibrations de valence des groupements hydroxyles et de l'eau, respectivement, diminue avec la température de calcination du support. Les bandes situées entre 500 et 750  $\text{cm}^{-1}$  correspondent généralement au groupe  $\text{AlO}_6$  dans le cas de la formation d'une structure spinelle normale. Or, sur les spectres *FTIR* présentés sur la Figure 74, ces bandes se divisent en deux bandes distinctes, centrées à 520 et 700  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un certain nombre de cations  $\text{Al}^{3+}$  occupent les sites tétraédriques de la structure spinelle [249, 250].

Le troisième pic de réduction du profil de *TPR* (Figure 72), situé entre 350 et 450 °C, correspond aux complexes de surface en 2D de type  $\text{PtO}_x.\text{MgAl}_2\text{O}_{4-x}$  et  $\text{PdO}_y.\text{MgAl}_2\text{O}_{4-y}$  très fortement dispersés dans lesquels les atomes d'oxygène des oxydes de Pt et Pd sont partagés avec ceux de la structure du support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Suivant les plans des cristallites de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sur lesquels les cations  $\text{Pt}^{2+}$  et  $\text{Pd}^{2+}$  ont été dispersés lors de l'imprégnation du support, il est possible d'observer localement un grossissement épitaxial des oxydes de Pt et Pd, à la condition que les précurseurs ioniques soient très dispersés [60]. Et c'est justement le cas lors de l'imprégnation en voie humide, où l'adsorption des nitrates de Pt et Pd est tellement rapide que les conditions de séchage n'impactent pas la très forte dispersion de la phase active à la surface du support. Cette dernière est donc maintenue lors de l'étape de calcination à 450 °C, pendant laquelle ces complexes s'ancrent alors chimiquement sur le support du fait de sa déshydroxylation partielle. Des observations au *HRTEM* du catalyseur 2,5%*m*.Pt/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ont permis de mettre en évidence une correspondance entre les plans (111) du Pt et les plans (222) du support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Figure 75). De même, Wei-Zhen *et al.* a étudié un catalyseur Pt/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sur lequel il a observé des correspondances entre les plans (400) et (222) de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  avec les plans (200) et (111) du platine, respectivement [59]. Par ailleurs, le grossissement épitaxial de plans (211) de PdO à la surface de plans (422) de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , a également été observé par Yang et Ogata [251, 252].

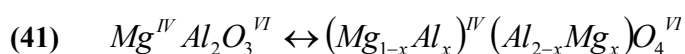


**Figure 75 :** Images *HRTEM* et clichés de diffraction du catalyseur 2,5%*m*.Pt/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  présentant une croissance épitaxiale des particules de Pt suivant les plans (222) de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Enfin, le quatrième pic de réduction du profil de *TPR* de la Figure 72, existant pour des températures supérieures à 800 °C correspondrait à la formation de solutions solides, de substitution ou d'insertion, de type Mg-M-Al-O (avec M = Pt et/ou Pd). Dans le cas de solutions solides de substitution, la structure cristalline du support reste inchangée mais son paramètre de maille peut varier. Tant que la limite de solubilité des cations  $Pt^{+2}$  et  $Pd^{2+}$  dans la structure cristalline du support n'est pas dépassée, il peut y avoir formation de solutions primaires, voire secondaires ou intermédiaires, accompagnées de la formation de compositions chimiques intermédiaires. Au-delà de la concentration limite en soluté, la structure cristalline peut subir des modifications. Les solutions solides d'insertion, quant à elles, ne concernent que les atomes de faible diamètre comme H, B, C, N et O.

La solubilité des atomes en substitution peut être plus ou moins prévue par des lois empiriques, connues sous le nom de règles de Hume-Rothery. Une grande solubilité des atomes est possible si les rayons atomiques des éléments diffèrent de moins de 15 %, sinon la solubilité est de l'ordre de quelques pourcents atomiques. De plus, la solubilité est faible si les électronégativités des éléments sont différentes. Ils ont alors tendance à former des liaisons à caractère non métallique (ionique ou covalente). En outre, la solubilité d'un élément de valence plus élevée est plus forte dans un « solvant » de valence faible. Enfin, la structure cristalline étant déterminée en grande partie par les forces de liaison, il en résulte que des structures semblables présentent une grande intersolubilité (par exemple CFC avec CC).

De plus, du fait des nombreux sites octaédriques et tétraédriques vacants, la maille élémentaire de l'aluminate de magnésium est considérée comme un hôte capable de contenir un nombre important de cations divalents et trivalents en solution solide [14]. Pour s'insérer dans les sites octaédriques et tétraédriques, les rayons atomiques de ces cations peuvent présenter des écarts allant de 0,044 à 0,100 nm avec la dimension de ces sites. A température élevée, des ions  $Al^{3+}$  peuvent entrer dans les sites tétraédriques lors d'une transition ordonnée-désordonnée suivant l'équation (41) :



Où les chiffres romains correspondent au nombre de coordination des cations et x est la fraction d'ions  $Al^{3+}$  dans les sites tétraédriques, connue sous le nom de paramètre d'inversion [253-255]. Les spinelles avec x = 0 et x = 1 correspondent aux spinelles normale et inverse, respectivement. Les sites vacants sont généralement octaédriques [256]. Des auteurs ayant étudié des catalyseurs Pd/ $Al_2O_3$ , ont avancé l'hypothèse d'une possible insertion de cations  $Pd^{2+}$  dans des sites vacants octaédriques de la structure cristalline du support alumineux, formant ainsi localement une phase proche de celle d'un aluminate  $PdAl_2O_4$  [60, 257]. Le cation  $Pd^{2+}$  se trouverait dans une pyramide à base carrée d' $O^{2-}$  qui est formée par omission d' $O^{2-}$  sur les octaèdres  $AlO_8$  à la surface du support. Par ailleurs, il a été mis en évidence sur un catalyseur Pt/MgO la formation d'un oxyde binaire incluant du

platine dans une structure spinelle inverse de type  $\text{Mg}_2\text{PtO}_4$ . Dans cette dernière, le cation  $\text{Pt}^{4+}$  se substitue à  $\text{Mg}^{2+}$  sur des couches externes de  $\text{MgO}$  et est entouré de 6 atomes d'oxygène formant un site octaédrique [258]. La phase active ainsi dispersée à l'échelle atomique présente l'avantage d'être moins sensible à la coalescence.

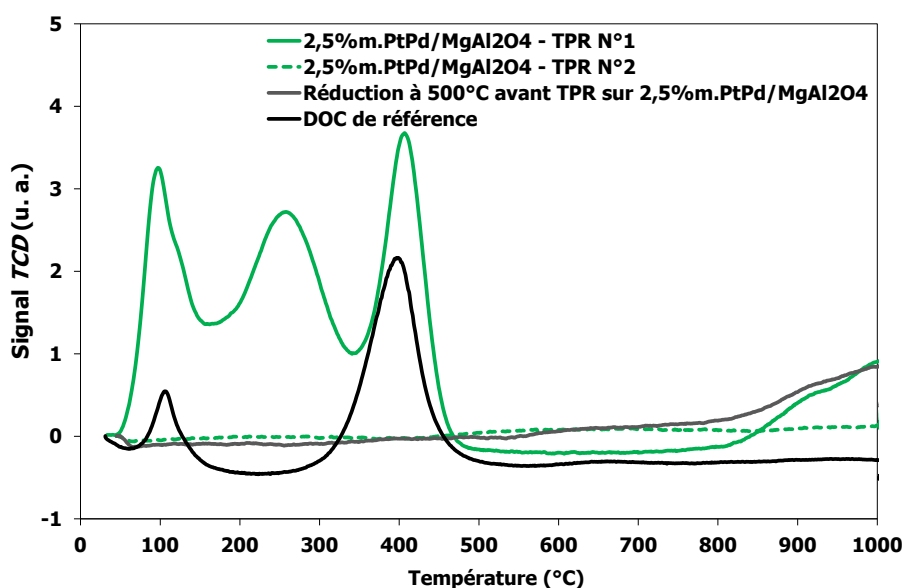
Le pic de réduction situé au-dessus de 800 °C sur le profil de *TPR* de la Figure 72 peut donc tout à fait correspondre à une insertion de  $\text{Pt}^{2+}$  ou  $\text{Pd}^{2+}$  dans les sites vacants de la structure spinelle de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , car ils répondent à toutes les conditions de solubilité si l'on se réfère à leurs propriétés présentées dans le Tableau 32.

**Tableau 32 : Caractéristiques des éléments étudiés dans un catalyseur Pt-Pd/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .**

Élément	Al	Mg	Pt	Pd
Rayon atomique de covalence (nm)	0,121	0,141	0,136	0,139
Rayon atomique de Van der Waals (nm)	0,205	0,173	0,175	0,163
Electronégativité	1,61	1,31	2,28	2,20
Valence	III	II	II et IV	II

Cependant, ce quatrième pic de réduction disparaît après une seconde analyse de *TPR* jusqu'à 1 000 °C sur ce même échantillon, noté *TPR*-N°2 sur la Figure 76. Ce résultat confirme qu'il est possible de faire exsuder les métaux précieux formant une solution solide primaire avec le support, afin qu'ils puissent contribuer aux réactions catalysées par le *DOC*. Seulement, ce dernier ne fonctionne qu'en atmosphère oxydante entre 150 et 600 °C. En revanche, les catalyseurs dédiés aux motorisations essence fonctionnent dans des conditions oscillant en permanence entre une atmosphère oxydante et réductrice, sur une gamme de températures allant de 800 à 1 100 °C. Il est donc possible, dans les conditions de fonctionnement d'un catalyseur *TWC*, d'utiliser la totalité de la charge en *PGM*.

Afin de valider la température à laquelle les échantillons devront être réduits avant les analyses de chimisorption, une réduction sous argon hydrogéné (10 % vol.) à 500 °C a été réalisée sur le catalyseur bimétallique à l'état frais, suivie d'une *TPR* jusqu'à 1 000 °C (Figure 76). Son profil de *TPR* ne présente aucun pic de réduction avant 800 °C, indiquant que les oxydes ont bien été réduits et que seules les solutions solides n'ont pas été altérées. Par la suite, il est nécessaire de déterminer quelle est la proportion de *PGM* accessible, c'est-à-dire pouvant être réduite à 500 °C dans les conditions décrites précédemment.



**Figure 76 : Profils de *TPR* de 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et du *DOC* de référence à l'état frais.**

Afin de distinguer les métaux précieux accessibles se trouvant à la surface du support catalytique de ceux inaccessibles, se trouvant piégés dans la structure cristalline du support, deux techniques de minéralisation ont été testées suivant les protocoles décrits dans le Tableau 33. Le premier, utilisant de l'eau régale et noté P1, sert à minéraliser la proportion de métaux accessibles tout en laissant le support intact. Le second, utilisant un mélange d'acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique et noté P2, permet de minéraliser les métaux précieux accessibles ainsi que ceux en interactions fortes avec les métaux pauvres et les alcalino-terreux [61, 114].

**Tableau 33 : Protocoles de minéralisation des métaux précieux accessibles et non accessibles.**

Protocole	Echantillon	Ajout initial d'acides	1 <sup>ère</sup> digestion	2 <sup>ème</sup> digestion	Ajout secondaire d'acides	3 <sup>ème</sup> digestion	Volume final
P1	250 mg de produit cru	9 mL d'eau régale	15 h à 20 °C	3 h à 80 °C	1 mL d'eau régale	22 h à 80 °C	250 mL
					1 mL HF		
P2	250 mg de produit cuit à 500 °C pendant 2 h	16,5 mL HCl	4 h à 140 °C	-	-	-	
		8,5 mL HNO <sub>3</sub>					
		2 mL HF					

Des analyses *ICP-OES* ont ensuite été réalisées sur un catalyseur 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ayant préalablement été minéralisé suivant les protocoles P1 et P2. Les résultats présentés dans le Tableau 34 indiquent que 24 et 13 %*m*. de Pt et Pd ne seraient pas accessibles, respectivement. Ces proportions de métaux précieux inaccessibles semblent trop importantes pour ne représenter que les solutions solides primaires réduites au-delà de 800 °C sur les profils de *TPR* de la Figure 76. Ces

valeurs laissent supposer qu'il y a eu formation de complexes en 2D sous forme d'alliages métalliques ou de solutions solides secondaires.

**Tableau 34 : Résultats des analyses ICP-OES réalisées sur le catalyseur 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, après minéralisation selon les protocoles P1 et P2.**

Protocole de minéralisation utilisé avant analyse ICP-OES	2,5% <i>m</i> . PtPd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [900°C]	
	% <i>m</i> . Pt	% <i>m</i> . Pd
P1 (eau régale)	1,07	0,96
P2 (HNO <sub>3</sub> , HCl, HF)	1,40	1,10
Ecart relatif (%)	24	13

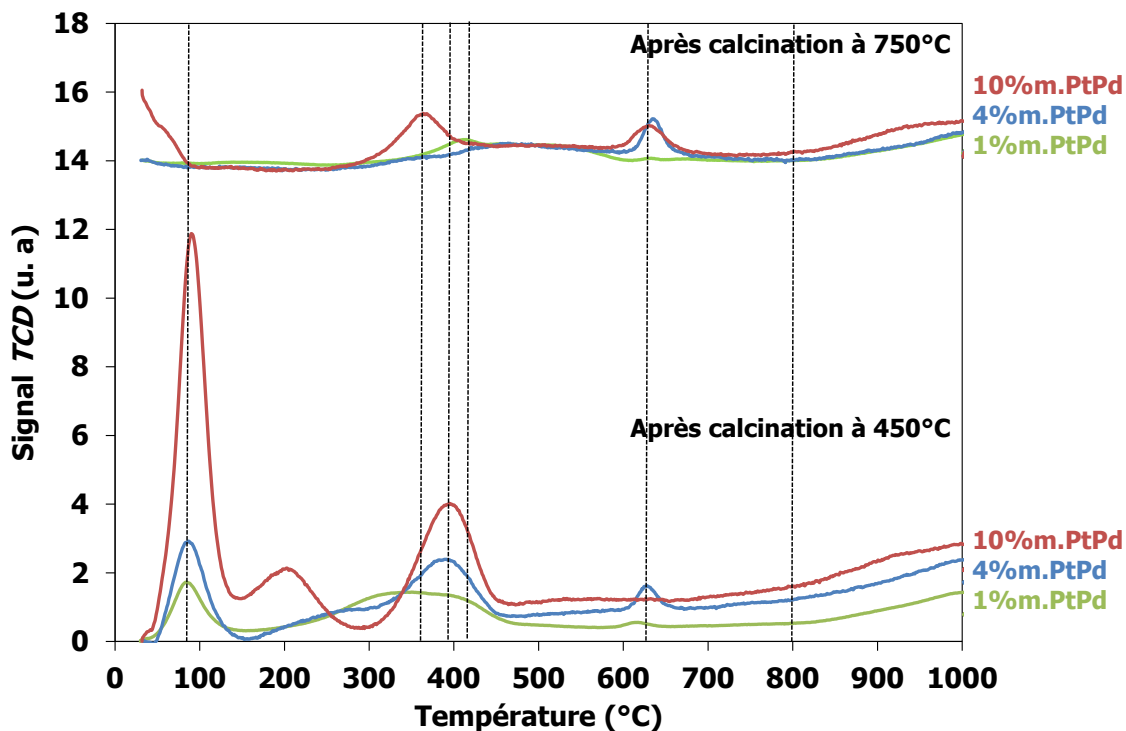
## 4.2. Influence de la phase active

### 4.2.1. Influence de la teneur en phase active et du traitement thermique

L'influence de la teneur en phase active sur les différentes espèces oxydées de Pt et Pd a été étudiée à partir de *TPR* réalisées sur trois catalyseurs bimétalliques supportés sur MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et chargés à 1, 4 et 10 %*m*. en *PGM* (Figure 77). Sur les profils de *TPR* des catalyseurs calcinés à 450 °C, l'intensité de l'ensemble des pics de réduction augmente avec la teneur en *PGM*. Le pic intermédiaire du catalyseur chargé à 10 %*m*. en *PGM* se décale vers les basses températures, du fait de la présence de plus gros complexes PtO<sub>x</sub>-OH et PdO-OH en interaction avec les groupements hydroxyles, et pouvant se réduire à plus basse température. Par ailleurs, un quatrième pic de réduction apparaît entre 550 et 650 °C sur le profil du catalyseur chargé à 4 %*m*. témoignant de nouvelles interactions entre la phase active et le support. La consommation de dihydrogène pour des températures supérieures à 800 °C augmente également avec la teneur en métaux précieux, confirmant la réduction d'une solution solide et pas seulement celle du support.

Après une calcination à 750 °C sous air, les catalyseurs ne présentent *a priori* plus d'oxydes de Pt, qui doit se trouver à l'état métallique, mais peuvent encore présenter des oxydes de Pd qui n'ont pas été totalement décomposés. Lorsque la température de calcination augmente, les pics de réduction situés en-dessous de 300 °C sur le profil de *TPR* du catalyseur calciné à 450 °C se décalent vers les basses températures ou disparaissent. Sous l'effet de la température, tant Pt<sup>0</sup> que les oxydes de Pd et Pd<sup>0</sup> ont pu davantage coalescer et contribuer au grossissement de cristallites de Pt<sup>0</sup> et de *clusters* de [PdO]<sub>3D</sub> qui peuvent être réduits à plus basse température. De plus, le support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a subi une déshydroxylation plus importante lors de la calcination à 750 °C, d'où l'absence de pics relatifs à la réduction des espèces PdO-OH. En revanche, les complexes de surface [PdO]<sub>2D</sub> sont réduits à plus haute température (425 °C) pour les catalyseurs chargés à 1 et 4 %*m*. en *PGM*, alors que le pic de

réduction correspondant s'est décalé vers les basses températures (370 °C) pour le catalyseur chargé à 10 %m. en *PGM*. Les catalyseurs faiblement chargés ont subi une redispersion de leurs oxydes alors que ceux présents à la surface du catalyseur chargé à 10 %m. en *PGM* ont davantage coalescé et peuvent donc être réduits à plus basse température.



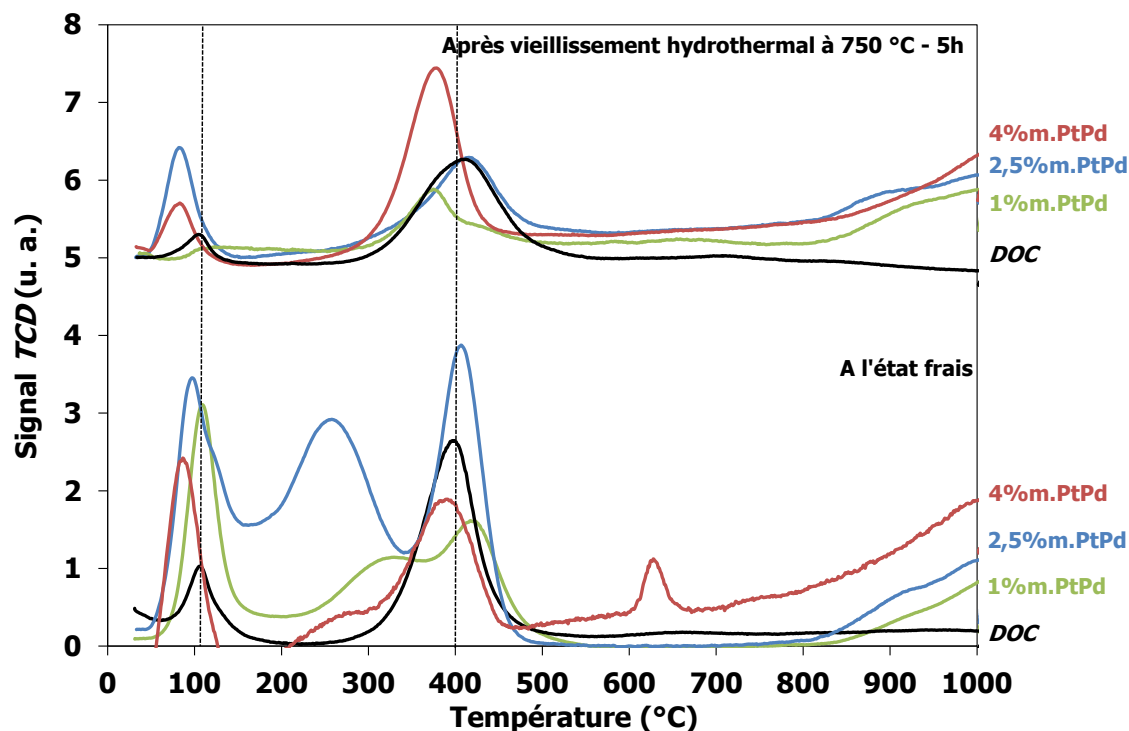
**Figure 77 : Profils de *TPR* de trois catalyseurs supportés sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  chargés à 1, 4 et 10 %m. en *PGM* et calcinés à 450 et 750 °C.**

Enfin, le pic de réduction situé entre 600 et 650 °C, observable sur le profil de *TPR* du catalyseur 4%PtPd(3:2)/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  calciné à 450 °C, est également présent sur les profils des catalyseurs calcinés à 750 °C et chargés à 4 et 10 %m. en *PGM*. Sous l'effet de la température, les interactions métal-support sont favorisées et la solubilité des cations  $\text{Pt}^{2+}$  et  $\text{Pd}^{2+}$  augmente jusqu'à l'apparition d'une solution solide secondaire de composition chimique intermédiaire, qui se traduit donc par la présence d'un nouveau pic. En revanche, lors de la calcination à 450 °C, la migration et la coalescence des oxydes de Pt et Pd est prépondérante devant le phénomène de dissolution et de substitution de ces éléments avec ceux du support. Ce phénomène de coalescence est d'autant plus prononcé que le catalyseur est fortement chargé en *PGM*, d'où l'absence de cette nouvelle phase sur le catalyseur 10%PtPd(3:2)/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  calciné à 450 °C. Le catalyseur chargé à 4 %m. en *PGM* contient donc une teneur suffisante pour former une nouvelle phase, inexistante pour une teneur de 1 %m. en *PGM* car en trop faible quantité, même après une calcination à 750 °C.

Par ailleurs, trois catalyseurs calcinés à 450 °C et chargés à 1, 2,5 et 4 %m. en *PGM* ont été vieillies sous atmosphère hydrothermale à 750 °C. Leurs profils de *TPR* réalisés avant et après 5 h de



vieillissement ont été comparés afin d'évaluer l'impact de ce dernier sur les espèces oxydées présentes à la surface des catalyseurs supportés sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et à celle du *DOC* de référence (Figure 78).



**Figure 78 :** Profils de *TPR* du *DOC* de référence et de trois catalyseurs supportés sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et chargés à 1, 2,5 et 4 %m. en *PGM*, à l'état frais et vieillis 5 h à 750 °C.

Les pics de réduction situés à 100 °C à l'état frais sont légèrement décalés vers les basses températures après vieillissement, sur l'ensemble des profils des trois catalyseurs. En revanche, les pics du profil de *TPR* du *DOC* de référence ont subi un décalage minime. De même qu'après une calcination à 750 °C, les pics de réduction situés entre 200 et 300 °C ont disparu après un vieillissement hydrothermal à 750 °C. Par ailleurs, les pics de réduction situés autour de 400 °C sont légèrement décalés vers les basses températures contrairement à ceux du profil de *TPR* du *DOC* de référence. En revanche, le pic de réduction situé à 600 °C sur le profil du catalyseur chargé à 4 %m. en *PGM* a disparu. Enfin, les consommations de  $\text{H}_2$  au-delà de 800 °C ont légèrement diminué mais ne sont pas décalées en température.

Sous l'effet d'un vieillissement hydrothermal, l'intensité des pics de réduction situés autour de 400 °C est plus élevée que celle des pics situés à 100 °C. Ceci s'explique en partie par la décomposition des oxydes de Pt en 3D qui se retrouvent à l'état métallique et coalescent pour former des *clusters* de  $\text{Pt}^0$  comme le confirment les résultats de chimisorption de  $\text{H}_2$  présentés sur la Figure 79. Le catalyseur chargé à 4 %m. en *PGM* présente le taux de dispersion le plus bas à l'état frais et après un vieillissement de 5 h. Bien que les dispersions métalliques des trois catalyseurs soient très différentes à l'état frais, les tailles de particules obtenues après un vieillissement de 5 h sont du même ordre de grandeur. En revanche, les oxydes en 2D de Pt et de Pd, de par leur forte interaction avec le

support, ne se décomposent pas aussi rapidement et subissent par ailleurs l'influence des groupements hydroxyles à la surface du support, qui sont renouvelés par la présence de vapeur d'eau. Ces derniers représentent les agents d'oxydation les plus probables dans ces conditions de vieillissement hydrothermal [257]. La solution solide secondaire de type aluminat réduite autour de 600 °C a disparu sous l'effet de la température, contrairement aux cations en insertion dans les sites vacants de la structure spinelle dont la proportion reste relativement stable après vieillissement.

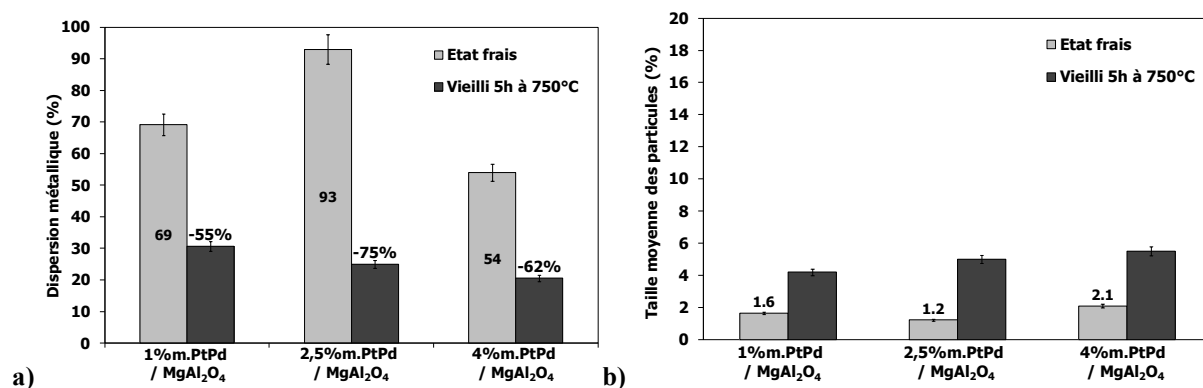


Figure 79 : Evolution de la dispersion métallique et de la taille moyenne des particules des catalyseurs 1, 2,5 et 4 %m.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4.2.2. Influence de la nature de la phase active

Le catalyseur bimétallique 2,5% m.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et les catalyseurs monométalliques 2,5% m.Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et 2,5% m.Pd/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont également été vieillis sous atmosphère hydrothermale à 750 °C sur des durées de 5 et 144 h. Ils ont ensuite été minéralisés suivant les protocoles P1 et P2 présentés dans le paragraphe 4.1.3. Les résultats des analyses *ICP-OES* sont présentés dans le Tableau 35. Les écarts entre les teneurs en métaux précieux dissoutes suivant les protocoles P1 et P2 sont de 24 et 3 % pour les catalyseurs 2,5% m.Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et 2,5% m.Pd/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectivement. Le platine semble être en plus forte interaction avec la structure spinelle du support que le palladium lorsqu'ils sont imprégnés séparément. Par ailleurs, ces écarts sont de 24 et 13 % pour le catalyseur bimétallique 2,5% m.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en ce qui concerne le Pt et le Pd, respectivement.

Tableau 35 : Résultats d'analyses *ICP-OES* après minéralisation suivant les protocoles P1 et P2.

Protocole de minéralisation utilisé avant analyse <i>ICP-OES</i>	2,5% m. Pt / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,5% m. Pd / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,5% m. PtPd / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
	%m. Pt	%m. Pd	%m. Pt	%m. Pd
P1 (eau régale)	1,66	2,32	1,07	0,96
P2 (HNO <sub>3</sub> , HCl, HF)	2,19	2,39	1,40	1,10
Ecart relatif (%)	24	3	24	13

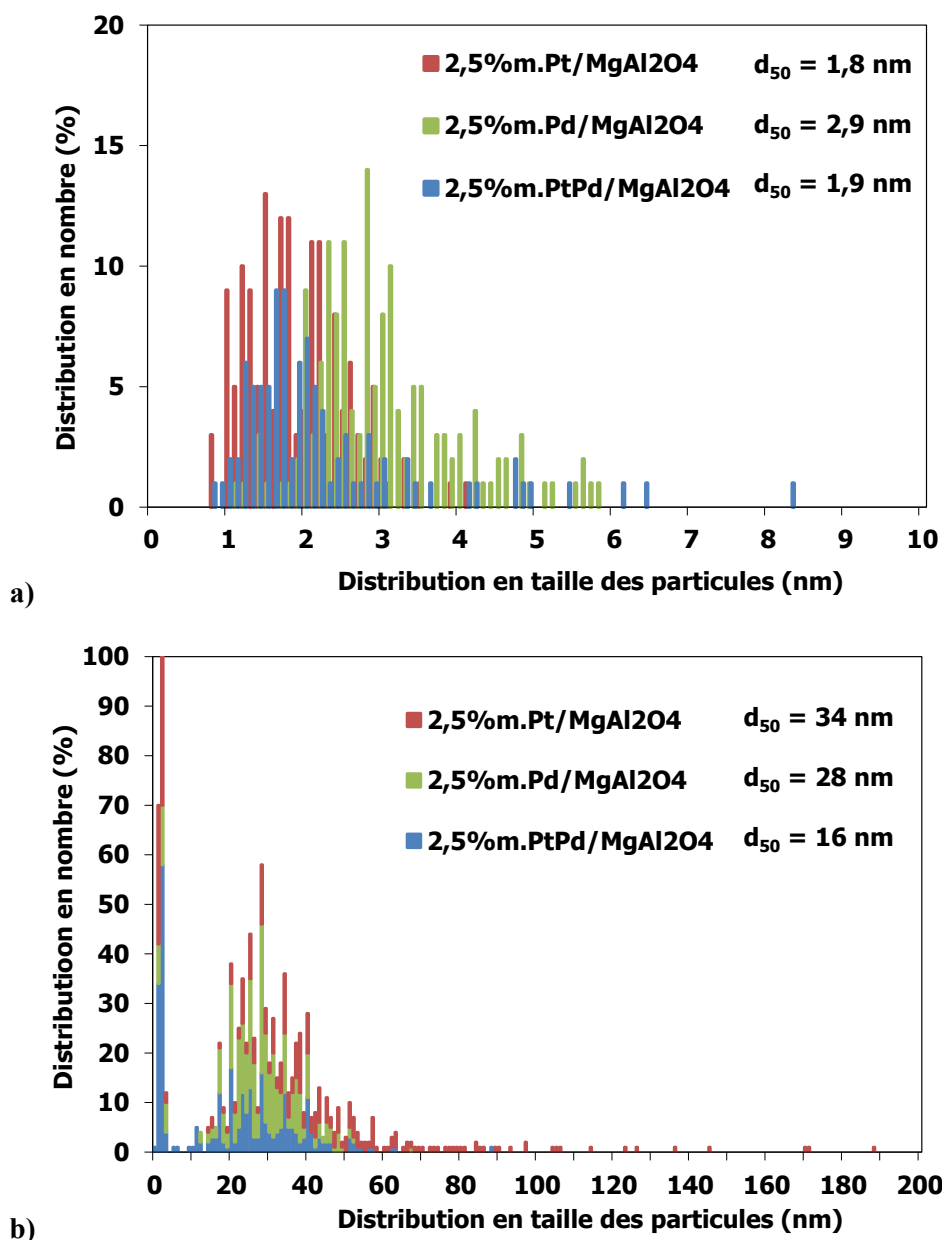
Lors de l'impregnation simultanée des solutions de nitrates de Pt et de Pd sur le support, les précurseurs ioniques ont pu interagir par le biais de réactions de type redox ou de précipitation et ainsi générer la formation de *clusters* ou d'alliages bimétalliques dont les propriétés d'oxydation diffèrent de chacun des éléments pris séparément.

Les tailles moyennes des particules déterminées par chimisorption de H<sub>2</sub> en mode pulsé et par analyse d'images *HRSTEM-HAADF* sont présentées dans le Tableau 36.

**Tableau 36 : Résultats des mesures de chimisorption de H<sub>2</sub> en mode pulsé et des analyses d'images *HRSTEM-HAADF*.**

Echantillon	Etat	Protocole de minéralisation	Analyse par chimisorption de H <sub>2</sub> en mode pulsé (H/M=1)			Analyse d'images <i>HRSTEM-HAADF</i>
			Taux de dispersion métallique (%)	Surface métallique développée (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> de métal)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)
2,5%Pt [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [900°C]	Frais	P1	99	280	1,0	
		P2	98	243	1,2	1,8
	Vieilli 144h	P1	13	32	35,3	34
		P2	10	24	45,7	
2,5%Pd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [900°C]	Frais	P1	46	204	2,4	
		P2	44	195	2,6	2,9
	Vieilli 144h	P1	5	24	20,8	-
		P2	5	23	21,7	28
2,5%PtPd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [900°C]	Frais	P1	99	323	1,1	
		P2	93	303	1,2	1,9
	Vieilli 144h	P1	8	27	14,3	-
		P2	8	25	14,6	16

Les distributions en taille des particules métalliques réalisées à partir d'images *HRSTEM-HAADF* sont présentées sur la Figure 80. Après vieillissement hydrothermal, les distributions en taille des particules étant très larges, le diamètre moyen des particules (d<sub>50</sub>) est donc moins représentatif que celui des catalyseurs frais.



**Figure 80 : Distribution en taille des particules métalliques de catalyseurs mono et bimétalliques supportés sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  chargés à 2,5 %m. en PGM, a) à l'état frais et b) vieillis 144 h à 750 °C.**

Les images prises par *HRTEM* et *HRSTEM* sont en accord les taux de dispersion métallique élevés mesurés par chimisorption de  $\text{H}_2$  sur les catalyseurs à l'état frais, et plus particulièrement pour le catalyseur monométallique au Pt et le bimétallique (Figure 81-A1 à 82-A3 et 82-B1 à 82-B3).

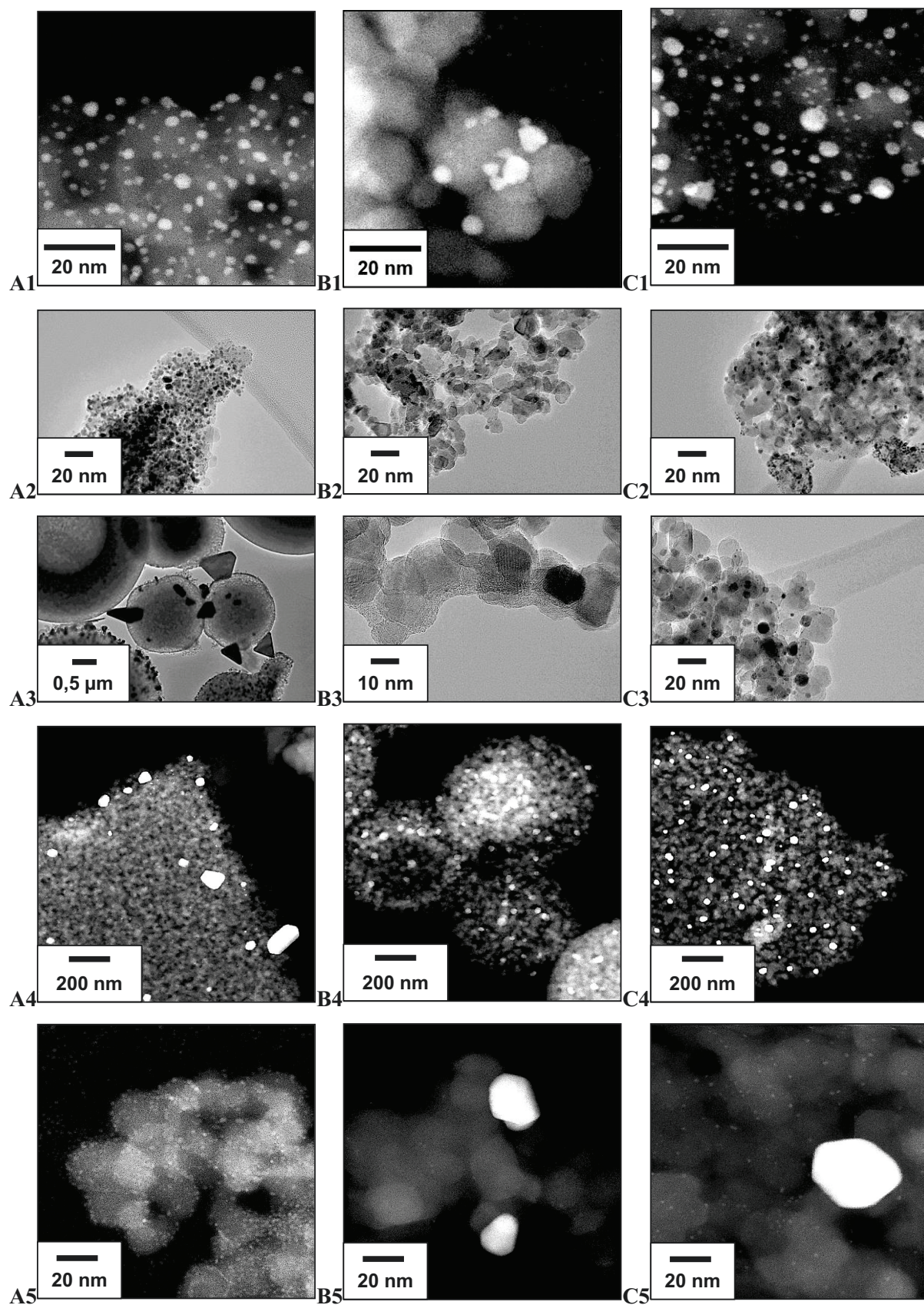


Figure 81 : Images *HRTEM* et *HRSTEM-HAADF* de catalyseurs supportés sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  : A) 2,5%*m*.Pt, B) 2,5%*m*.Pd et C) 2,5%*m*.PtPd ; 1) et 2) à l'état frais, 3), 4) et 5) vieillis 144 h à 750 °C.



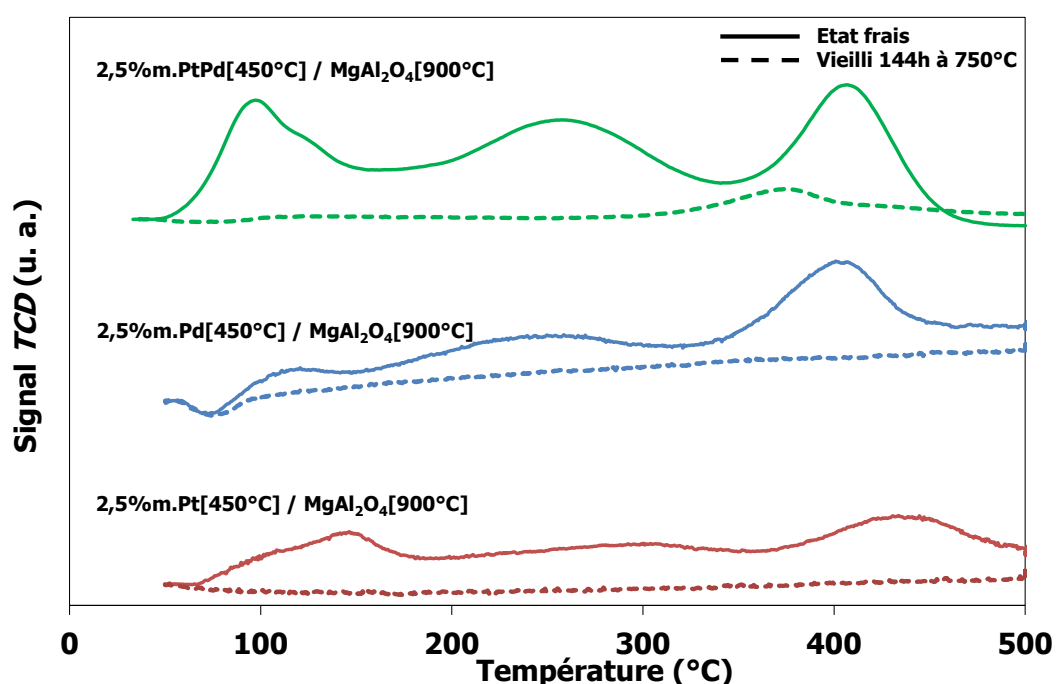
A l'état frais, les tailles moyennes des particules des catalyseurs 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et 2,5%*m*.Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> déterminées par chimisorption présentent un écart plus important avec celles déterminées par analyse d'images *HRSTEM-HAADF* (cases colorées en rouge dans le Tableau 36). Ces écarts peuvent être en partie dus à la résolution des images *HRSTEM-HAADF* dont l'analyse présente une plus grande incertitude concernant la mesure de particules de taille proche du nanomètre. Dans ce dernier cas, le facteur stœchiométrique H/M, fixé à 1, sera donc bien supérieur à cette valeur pour les catalyseurs bimétallique et monométallique au Pt. En ce qui concerne le catalyseur monométallique au Pd à l'état vieilli, la taille moyenne de ses particules déterminée par analyse d'images *HRSTEM-HAADF* est bien plus importante que celle déterminée par chimisorption, indiquant que le facteur H/M serait plutôt inférieur à 1.

Après un vieillissement de 144 h, les tailles moyennes des particules déterminées par analyse d'images *HRSTEM-HAADF* correspondent davantage aux valeurs déterminées par chimisorption après minéralisation selon le protocole P2 que selon le protocole P1. Ceci signifie qu'après une réduction à 500 °C, la proportion de phase active qui a été réduite est quasiment équivalente à la totalité de *PGM* contenue par le catalyseur. Autrement dit, la proportion de cations en insertion dans les sites vacants de la structure spinelle est très faible par rapport à la quantité totale de *PGM*. Cependant, les écarts entre les teneurs en *PGM* minéralisées suivant les protocoles P1 et P2 indiquent qu'il existe bien une proportion de *PGM* non accessible. Seul le catalyseur monométallique au Pt vieilli 144 h présente une corrélation entre la taille des particules déterminée par analyse d'images *HRSTEM-HAADF* et celle obtenue par chimisorption après minéralisation selon P1. Cela peut s'expliquer par le fait que le platine, se trouvant à l'état métallique, a fortement coalescé et ne présente plus d'interaction avec le support en-dessous de 500 °C, mais seulement quelques atomes en insertion dans la structure du support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Les particules de platine présentent à l'état frais une taille moyenne deux fois inférieure à celle des particules de palladium, d'où la distribution bimodale des particules observable sur le catalyseur bimétallique sur la Figure 81-C1. Cependant, leur dispersion reste relativement homogène à la surface des granules atomisées de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> après un vieillissement hydrothermal de 144 h à 750 °C, comme le montrent les images A4, B4 et C4 de la Figure 81. De plus, les plus grosses particules métalliques observables après vieillissement, présentent des formes tétraédriques tronquées dans le cas du platine (Figure 81-A3) et des formes hexagonales non tronquées sur l'ensemble des autres catalyseurs observables sur les Figure 81-A4, 82-B3 et 82-B5, 82-C3 et 82-C5. Par ailleurs, des particules de l'ordre du nanomètre sont observables à la surface des trois catalyseurs sur les images A5, B5 et C5 de la Figure 81. La proportion de ces nanoparticules est plus importante sur le catalyseur 2,5%*m*.Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figure 81-A5) que sur le 2,5%*m*.Pd/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figure 81-B5). Ces observations peuvent être mises en corrélation avec les résultats des analyses *ICP-OES*, réalisées sur les catalyseurs

monométalliques après minéralisation selon les protocoles P1 et P2. En effet, la proportion de platine inaccessible atteint 24 % contre 3 %m. pour le palladium.

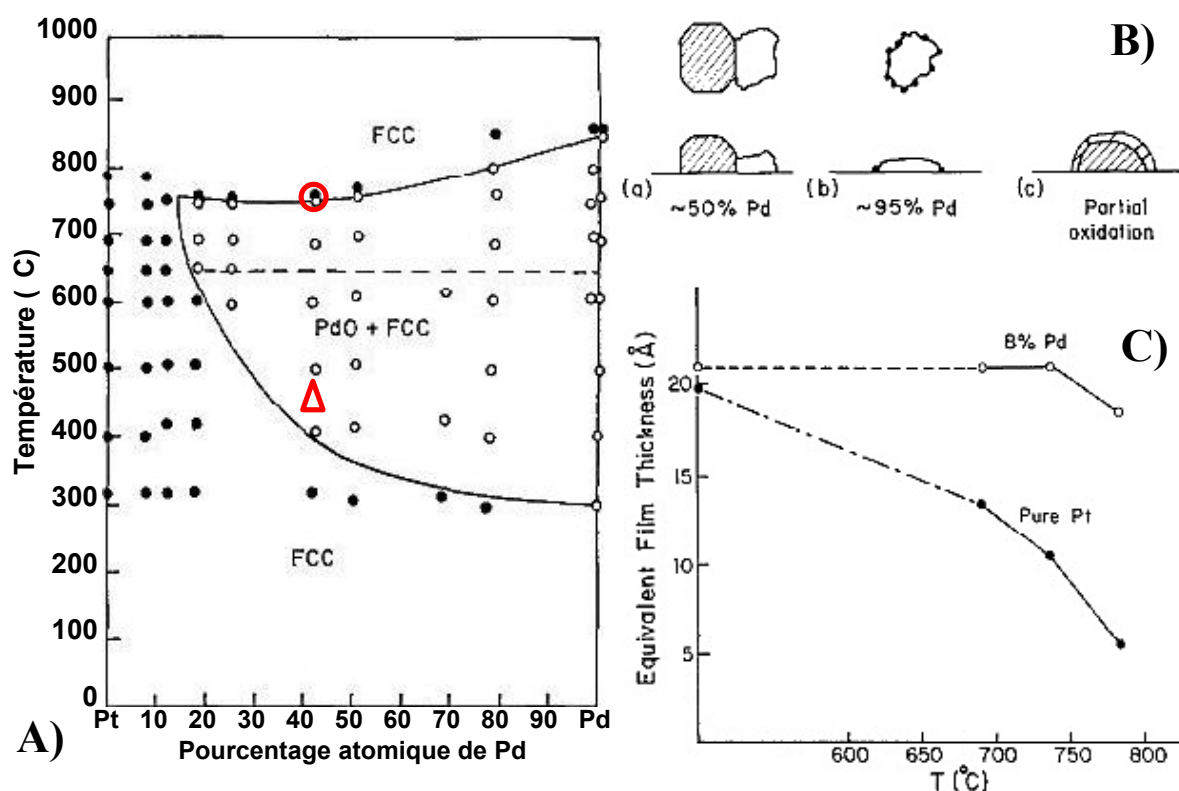
En effet, le profil *TPR* du catalyseur monométallique au Pt vieilli 144 h à 750 °C ne présente aucune adsorption de H<sub>2</sub>, preuve que la phase active se trouve bien à l'état métallique (Figure 82). En revanche, le profil de *TPR* du catalyseur monométallique au Pd vieilli présente un pic négatif à 70 °C correspondant à la décomposition de PdH<sub>2</sub> [199, 200], puis une légère pente jusqu'à 500 °C indiquant une faible consommation de dihydrogène sur toute la durée de l'analyse de *TPR*. Il s'agit d'oxydes de PdO très dispersés en forte interaction avec le support, qui n'ont pas été totalement décomposés lors du vieillissement hydrothermal malgré la température de 750 °C (phénomène de passivation).



**Figure 82 : Profils de *TPR* de catalyseurs mono et bimétallique frais et vieillis 144 h à 750 °C.**

Un diagramme de stabilité de particules bimétalliques Pt-Pd supportées sur SiO<sub>2</sub> a été défini par M. Chen *et al.* [43]. Il représente les phases cristallines des particules bimétalliques après une heure de calcination sous air aux températures indiquées sur la Figure 83-A en fonction du ratio atomique Pt:Pd. Après une calcination d'une heure à 450 °C, les particules bimétalliques avec un ratio atomique Pt:Pd de 3:2, présentent une structure CFC coexistant avec du PdO. En-dessous de 15 % atomique de Pd, la présence de ce dernier n'est pas observée. A 750 °C, le PdO est toujours présent mais la quantité d'oxygène se raréfie. Bien que le diagramme de phase Pt-Pd prédise la formation de solutions solides complètes, des différences ont été observées et mesurées en termes de morphologies des particules au cours de leur exposition à l'oxygène. En effet, il a été montré que l'exposition à l'oxygène de divers alliages produit un enrichissement de leur surface en un des deux éléments qui s'oxyde. La morphologie des alliages est directement dépendante de leur composition, comme

l'indique la Figure 83-B. Les interactions entre les oxydes de Pt et de Pd avec les supports oxydes sont plus importantes qu'avec les métaux du fait de tensions de surface plus faibles. Cette forte adhésion de PdO suggère l'existence de phénomènes d'interdiffusion de phases, dont la cinétique reste limitée en-dessous de sa température de décomposition. De plus, les particules d'alliage Pt-Pd coalescent plus lentement sous air que les particules de Pt, et l'évaporation de  $\text{PtO}_2$  est également réduite. La présence de seulement 8 % de Pd peut suffire à inhiber la coalescence du platine et la vaporisation de  $\text{PtO}_2$ , deux mécanismes exclusivement basés sur de la diffusion atomique (Figure 83-C). Ceci s'explique par la ségrégation de Pd qui a lieu à la surface des particules d'alliage ( $T_{\text{Tamman}} \text{Pd}^0 = 641^\circ\text{C}$ ), empêchant alors le platine de diffuser à la surface du support oxyde ( $T_{\text{Tamman}} \text{Pt}^0 = 741^\circ\text{C}$ ).



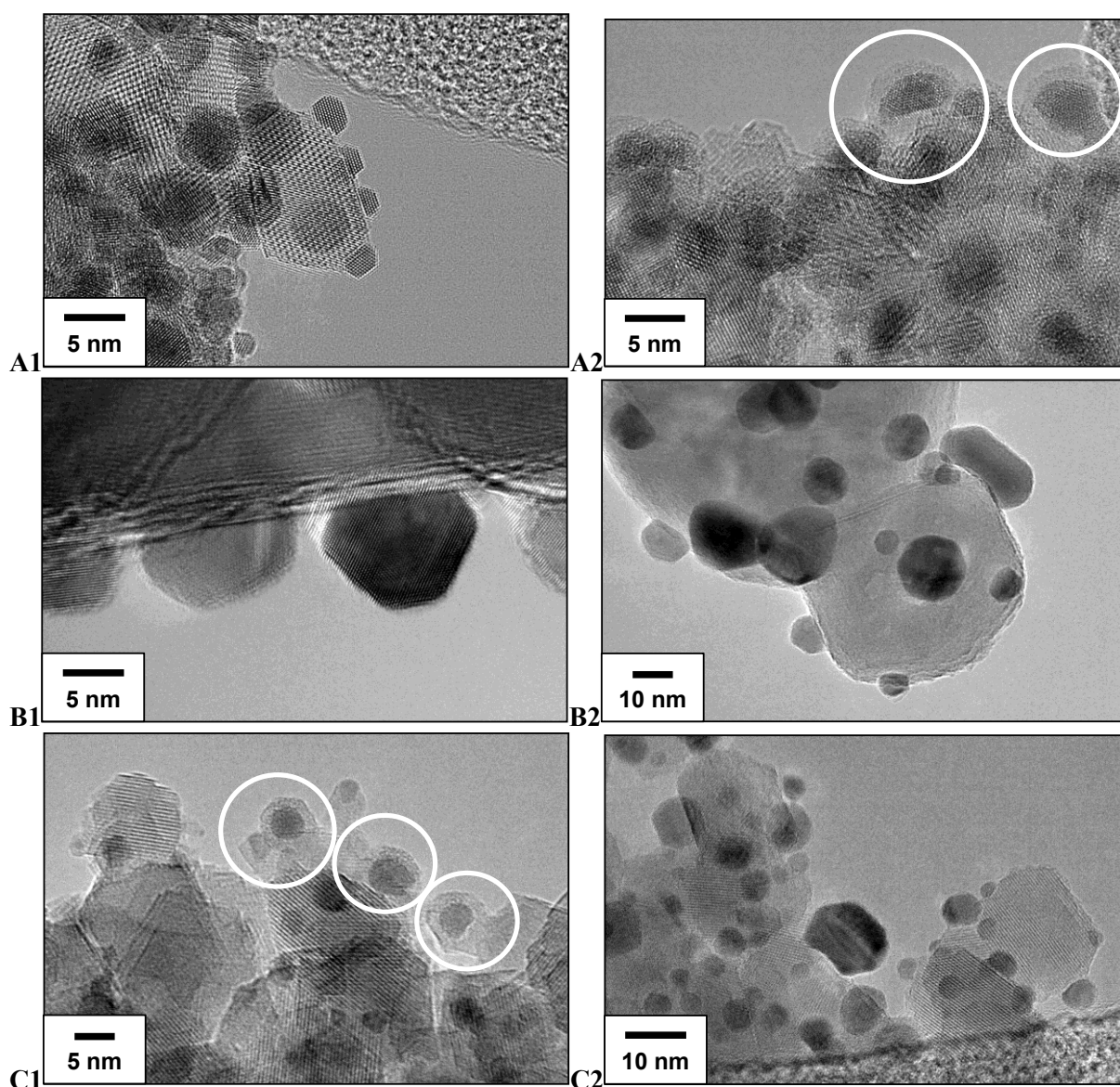
**Figure 83 :** A) Diagramme de stabilité de particules bimétalliques Pt-Pd sur  $\text{SiO}_2$  et des oxydes en présence (les cercles pleins correspondent à des particules de structure CFC et les cercles non remplis à la présence de particules de structure CFC coexistant avec du PdO ; la quantité d'oxygène diminue au-dessus de la ligne en pointillée) ; B) morphologies de particules d'alliage a) avec 50 % de Pd, b) avec 95 % de Pd et c) après oxydation partielle ; C) Evolution de l'épaisseur de particules en fonction de la température, d'après [43].

Par ailleurs, des observations au *HRTEM* de catalyseurs vieillis 144 h à  $750^\circ\text{C}$  ont permis de révéler la présence de polyèdres stables de Wulff, présentés sur les images A1, B1, B2 et C2 de la Figure 84. Ces particules métalliques en forme de cuboctaèdres tronqués, présentant des faces hexagonales et carrées, sont observables à la fois sur les catalyseurs monométalliques et sur le bimétallique. De plus, il a été possible de mettre en évidence une croissance épitaxiale des cristallites



de la phase active sur le support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , tant sur le catalyseur monométallique au Pt (cf. Figure 84-A1 et Figure 75, p.124) que le monométallique au Pd (Figure 84-B1).

Les particules de Pt et de Pd des catalyseurs vieillis 144 h, encerclées en blanc sur les Figure 84-A2 et 85-C1, semblent se trouver encapsulées dans le support. Ces observations expliquent en partie la proportion de *PGM* non minéralisable selon le protocole P1 par rapport à P2, dans le cas où l'encapsulation se produit lors de la calcination à 450 °C. Contrairement à la croissance épitaxiale de certaines particules de Pt et de Pd qui permet leur stabilisation, leur encapsulation en cours de vieillissement peut engendrer une diminution des performances catalytiques du fait de leur inaccessibilité. Il reste maintenant à déterminer si les performances catalytiques sont en adéquation avec la stabilité de la phase active (cf. Chapitre 5, p.165).



**Figure 84 : Images *HRTEM* de catalyseurs vieillis 144 h à 750 °C : A1) et A2) 2,5%*m*.Pt/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , B1) et B2) 2,5%*m*.Pd/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , C1) et C2) 2,5%*m*.PtPd(3:2)/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .**

### 4.2.3. Conclusion

Après 5 h de vieillissement hydrothermal à 750 °C, seul le catalyseur monométallique au Pd présente le plus faible abattement en termes de dispersion métallique, soit 11 % contre 64 et 73 % pour les catalyseurs 2,5%*m*.Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, respectivement (Figure 85-a). A 750 °C, les oxydes de Pd commencent tout juste à se décomposer ( $T_{\text{Décomposition}} \text{PdO} = 750 \text{ °C}$ ) contrairement aux oxydes de Pt qui sont totalement décomposés dès 600 °C ( $T_{\text{Décomposition}} \text{PtO}_2 = 450 \text{ °C}$  et  $T_{\text{Décomposition}} \text{PtO} = 550 \text{ °C}$ ). La température de Tamman du platine métallique étant de 741 °C, les particules de Pt<sup>0</sup> peuvent donc commencer à migrer et coalescer lors d'un vieillissement de 5 h seulement. En revanche, dans le cas du palladium, un vieillissement de 5 h à 750 °C ne suffit pas à décomposer totalement les oxydes de Pd, d'autant plus qu'ils présentent des tensions de surface plus faibles que les particules de métal pur, ayant pour conséquence un mouillage plus important du support, voire des diffusions entre phases, d'où une stabilité hydrothermale plus importante.

Après 144 h de vieillissement, le catalyseur monométallique au Pt présente des particules de taille moyenne de 35 nm contre 22 nm pour le catalyseur monométallique au Pd, car les oxydes de Pt se retrouvent à l'état métallique avant les oxydes de Pd et peuvent davantage coalescer. Bien que les particules du catalyseur bimétallique présentent le diamètre moyen le plus élevé après 5 h de vieillissement, elles présentent le plus faible diamètre moyen (15 nm) après 144 h de vieillissement. Ceci s'explique par l'influence positive du palladium sur le platine. En effet, le palladium métallique dans les particules bimétalliques Pt-Pd empêche la coalescence du platine métallique et sa vaporisation en PtO<sub>2</sub> car il est plus mobile que Pt<sup>0</sup> ( $T_{\text{Tamman}} \text{Pd}^0 = 641 \text{ °C}$  ;  $T_{\text{Tamman}} \text{Pt}^0 = 741 \text{ °C}$ ). En plus de cette ségrégation de Pd, décrite dans de nombreuses publications [126-128, 259], s'ajoute un phénomène d'enrichissement de la surface des particules bimétalliques en PdO au cours des vieillissements hydrothermaux sous atmosphère oxydante. La formation de particules Pt<sup>0</sup>-PdO de type *core-shell* peut donc expliquer que le grossissement par coalescence des particules bimétalliques soit plus limité que dans le cas de particules de Pt ou de Pd seules.

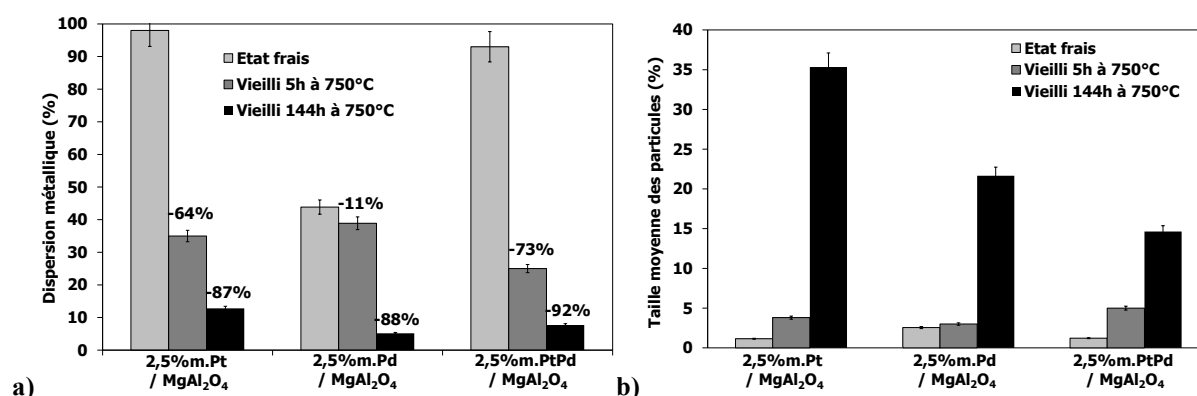
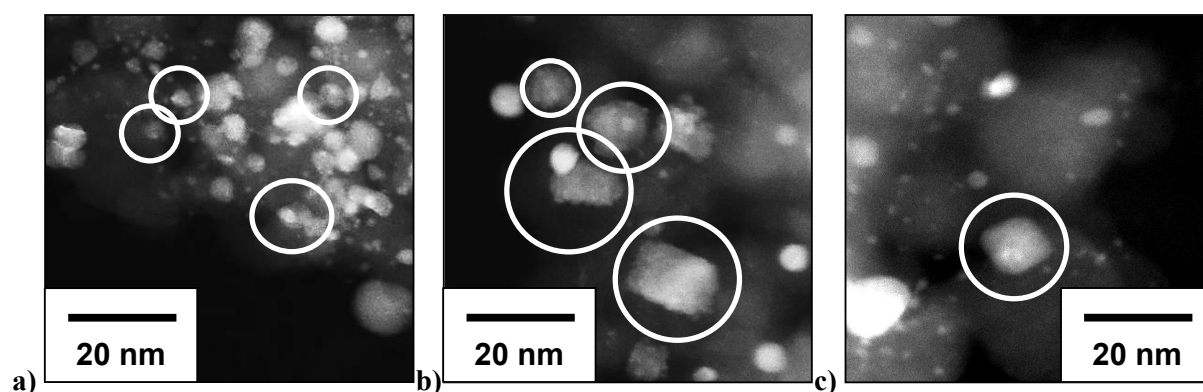


Figure 85 : Evolution a) de la dispersion métallique et b) de la taille moyenne des particules de catalyseurs mono et bimétalliques au cours de vieillissements hydrothermaux à 750 °C.

Des particules  $\text{Pt}^0\text{-PdO}$  de type *core shell*, encerclées en blanc sur les images *HRSTEM-HAADF* de la Figure 86, ont été observées sur le catalyseur  $2,5\%\text{m.PtPd}(3:2)/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  vieilli sous atmosphère hydrothermale à  $750\text{ }^\circ\text{C}$  et non préalablement réduit. Les zones moins contrastées et de formes plus irrégulières correspondent au PdO alors que les particules sphériques plus intenses correspondent à des particules métalliques de Pt et/ou Pd avec une structure cristalline CFC. Ces particules sont présentes en quantité plus importante après 72 h de vieillissement, qu'après une durée de 5 h trop courte pour que les particules bimétalliques s'oxydent, ou une durée de 144 h assez longue pour que les oxydes de Pd commencent à se décomposer, voire à cristalliser.



**Figure 86 :** Images *HRSTEM-HAADF* du catalyseur  $2,5\%\text{m.PtPd}(3:2)/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , a) à l'état frais et non réduit, b) vieilli 72 h à  $750\text{ }^\circ\text{C}$  et non réduit, c) vieilli 144 h à  $750\text{ }^\circ\text{C}$  et non réduit.

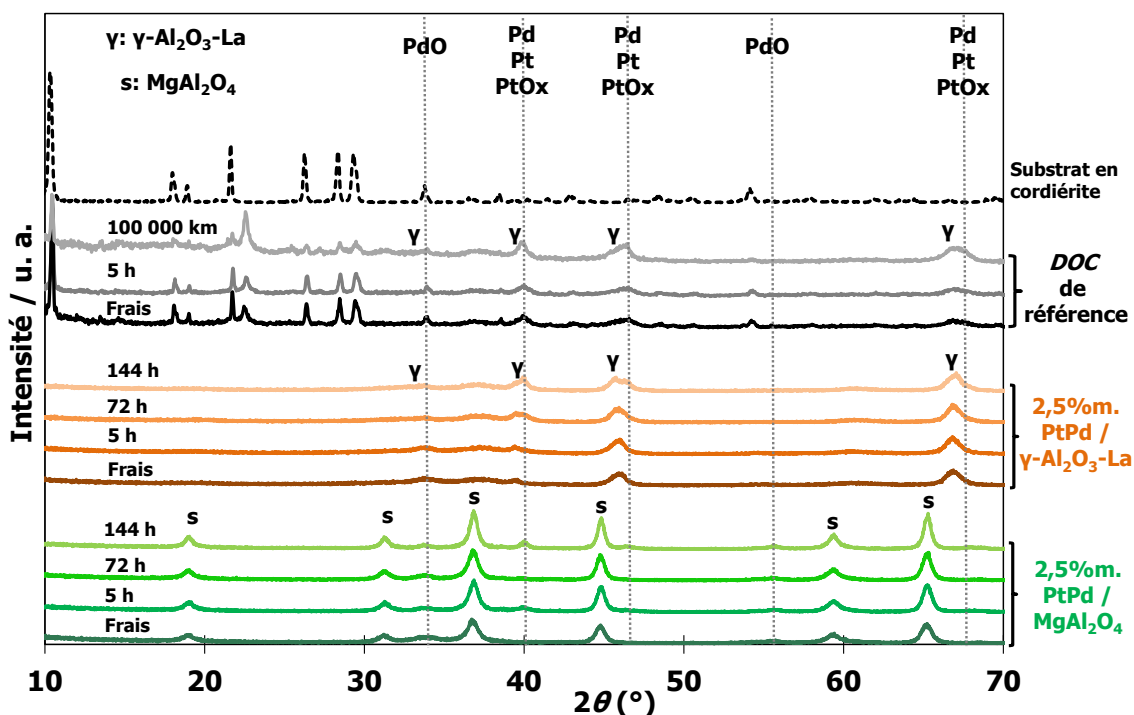
### 4.3. Influence du support catalytique

#### 4.3.1. Influence de la composition du support

En vue d'évaluer l'influence du support sur la stabilité hydrothermale de la phase active, le catalyseur bimétallique chargé à  $2,5\%\text{m.PtPd}(3:2)/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a été comparé à un catalyseur bimétallique supporté sur une poudre commerciale d'alumine gamma dopée au lanthane (Puralox TH 200 110 L4, SASOL, Afrique du Sud). Ces catalyseurs ont été vieillis sous atmosphère hydrothermale pendant des durées de 5, 72 et 144 h.

Les analyses par diffraction des rayons X réalisées sur chacun de ces catalyseurs et comparées à celles du *DOC* de référence, sont présentées sur la Figure 87. L'ensemble des diffractogrammes X révèle clairement les phases correspondant aux supports. Cela prouve qu'ils n'ont pas été altérés, ni par l'imprégnation de la phase active, ni par les vieillissements hydrothermaux. Pour le *DOC* de référence, la phase prédominante est la cordiérite (*JCPDS* 13-2724) provenant du substrat dont des résidus ont été détachés lors du décollage de la phase catalytique, alors que les phases alumineuse et siliceuse de cette dernière sont difficilement identifiables (cf. Chapitre 2). L'alumine commerciale

présente bien une phase correspondant à de l'alumine gamma (*JCPDS* 04-0787), et le support d'aluminate de magnésium, une structure proche d'un spinelle (*JCPDS* 76-6279).



**Figure 87** : Diffractogrammes X des catalyseurs 2,5%PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2,5%PtPd(3:2)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La et du *DOC* de référence, à l'état frais et après vieillissement hydrothermal à 750 °C.

Les pics de diffraction correspondant aux phases contenant du platine et du palladium sont légèrement convolués avec ceux de l'alumine gamma et de la cordiérite. Les oxydes de Pd sont identifiables avec certitude uniquement sur le support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pour un  $2\theta$  d'environ 34 °. A l'état frais, ce pic est très large, révélant la présence d'un composé amorphe ou constitué de cristallites de l'ordre du nanomètre. Après vieillissement, ce pic s'affine du fait de la cristallisation des oxydes de Pd et/ou de leur grossissement. A l'état frais, les phases contenant du platine et du palladium à l'état métallique sont identifiables uniquement sur le diffractogramme X du *DOC* de référence à  $2\theta = 40^\circ$  et  $47^\circ$ . Cependant, elles sont observables sur les profils de diffraction de l'ensemble des catalyseurs vieillis. Ceci pourrait s'expliquer par l'augmentation de la taille des cristallites de Pt et de Pd par coalescence.

Les profils de *TPR* réalisés sur les trois catalyseurs à l'état frais et après un roulage de 100 000 km dans le cas du *DOC* de référence et un vieillissement hydrothermal de 144 h à 750 °C pour les deux autres, sont présentés sur la Figure 88. A l'état frais, un pic négatif est observable autour de 60 °C sur le catalyseur supporté sur γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La. Il correspond à la décomposition d'hydrures de palladium PdH<sub>2</sub> [193, 260]. La présence de ce pic révèle qu'il n'y a pas eu formation d'alliages ou de mélange intime entre le Pd et le Pt, car l'ajout de ce dernier modifie la propension du palladium à

former des hydrures en présence de  $H_2$  [199, 200]. Les profils de *TPR* des trois catalyseurs présentent un large pic centré à 90 °C avec un épaulement autour de 130 °C. Il correspond à la réduction de particules en 3D de  $PtO_2$  en  $PtO$  puis  $Pt^0$  et de  $PdO$  en  $Pd^0$  [198, 247]. Le pic de réduction centré à 250 °C, uniquement présent sur le catalyseur supporté sur  $MgAl_2O_4$ , correspond à des précurseurs ioniques des solutions de nitrates en interaction avec les groupements hydroxyles présents à la surface du support. Ces complexes ont été attribués à un phénomène d'échange de ligands entre l'eau des complexes  $PtO_2 \cdot xH_2O$  et  $PdO \cdot yH_2O$  et les hydroxydes  $OH^-$  présents à la surface du support [193, 199]. Le pic situé à 400 °C est dû à la réduction de complexes de surface en 2D très dispersés en forte interaction avec la surface du support. Ce pic est également observable sur le profil de *TPR* du *DOC* frais, mais pas sur celui du catalyseur supporté sur  $\gamma-Al_2O_3-La$ . Enfin, seul le catalyseur supporté sur  $MgAl_2O_4$  présente une consommation de  $H_2$  au-dessus de 800 °C correspondant à la présence de solutions solides primaires par insertion ou substitution de cations  $Pt^{2+}$  et  $Pd^{2+}$  dans la structure cristalline du support.

Après un vieillissement hydrothermal de 144 h à 750 °C, le profil de *TPR* du catalyseur supporté sur  $\gamma-Al_2O_3-La$  ne présente plus aucun pic de réduction. La phase active de ce dernier se trouve donc totalement à l'état métallique après vieillissement. L'absence de pic négatif autour de 70 °C confirmerait qu'il y a eu au cours du vieillissement formation de larges particules bimétalliques où le Pt et le Pd seraient intimement mélangés pour former un alliage Pt-Pd. Le profil de *TPR* du *DOC* 100 000 km présente un pic de réduction de très faible intensité à 100 °C, ainsi qu'un second pic peu intense mais très large qui s'est décalé vers les hautes températures. Le décalage de ce pic autour de 550 °C a été attribué dans le Chapitre 2 à des particules bimétalliques  $Pt^0$ -PdO de type *core-shell* suite à la réalisation de cartographies *EDX*, lors d'observations en mode *HRSTEM*, montrant la présence diffuse de palladium autour de particules sphériques de platine d'une taille moyenne d'environ 10 nm. Les particules de taille supérieure présentaient cependant une superposition parfaite des deux éléments Pt et Pd indiquant la présence d'alliages Pt-Pd. Le profil de *TPR* du catalyseur supporté sur  $MgAl_2O_4$  vieilli 144 h présente un léger pic négatif autour de 70 °C, un pic de réduction de faible intensité centré sur 375 °C avec un épaulement à 400 °C ainsi qu'un pic de réduction au-dessus de 800 °C. La première convolution du second pic de réduction correspond à des oxydes de PdO. La seconde pourrait correspondre à des particules de Pt et de Pd sous forme d'alliage, de *clusters in clusters* ou encore des particules  $Pt^0$ -PdO de type *core-shell* se réduisant à plus haute température. Or, la présence sur le profil de *TPR* d'un léger pic négatif autour de 70 °C indique qu'il n'y a pas eu formation d'alliage Pt-Pd à proprement parler. Dans ce cas, l'hypothèse de particules bimétalliques  $Pt^0$ -PdO est la plus probable.

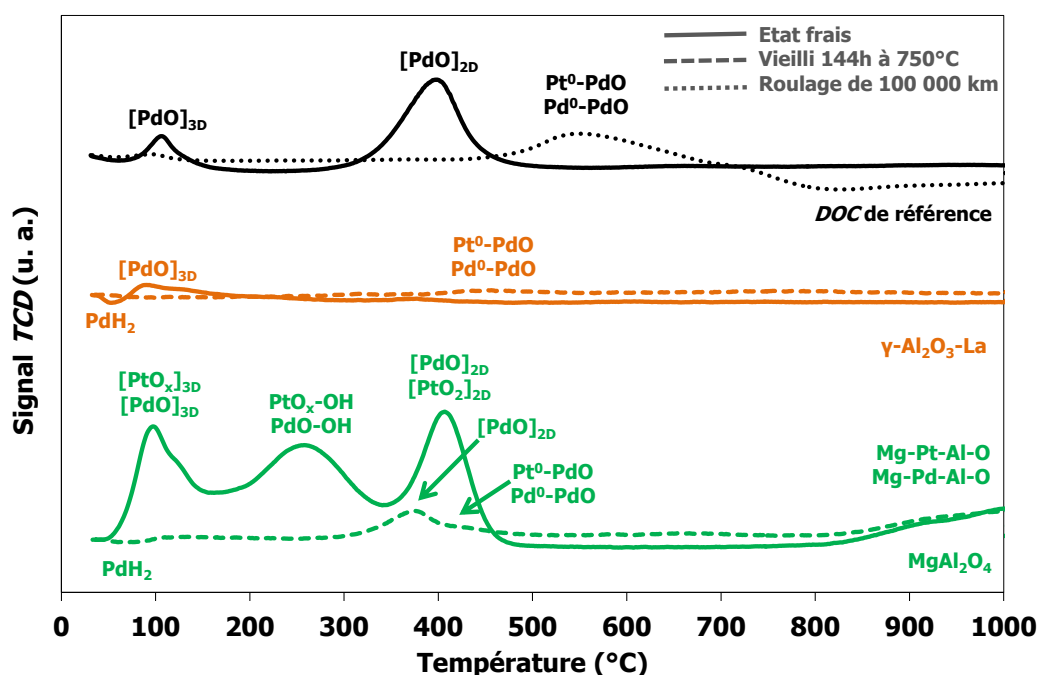


Figure 88 : Profils de *TPR* des catalyseurs 2,5%*m*.PtPd(3:2)MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2,5%*m*.PtPd(3:2)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La et du *DOC* de référence, à l'état frais et après un vieillissement hydrothermal de 144 h à 750 °C ou un roulage de 100 000 km.

Les résultats des analyses *ICP-OES* réalisées sur ces trois catalyseurs, après minéralisation suivant les protocoles P1 et P2, sont présentés dans le Tableau 37. Le *DOC* de référence et les catalyseurs supportés sur MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et sur γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La présentent des teneurs de métaux précieux inaccessibles de 8, 24 et 31 %*m*. pour le Pt et de 15, 13 et 16 %*m*. pour le Pd, respectivement.

Tableau 37 : Résultats des analyses *ICP-OES* réalisées sur les catalyseurs 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2,5%*m*.PtPd(3:2)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La et sur le *DOC* de référence, minéralisés suivant les protocoles P1 et P2.

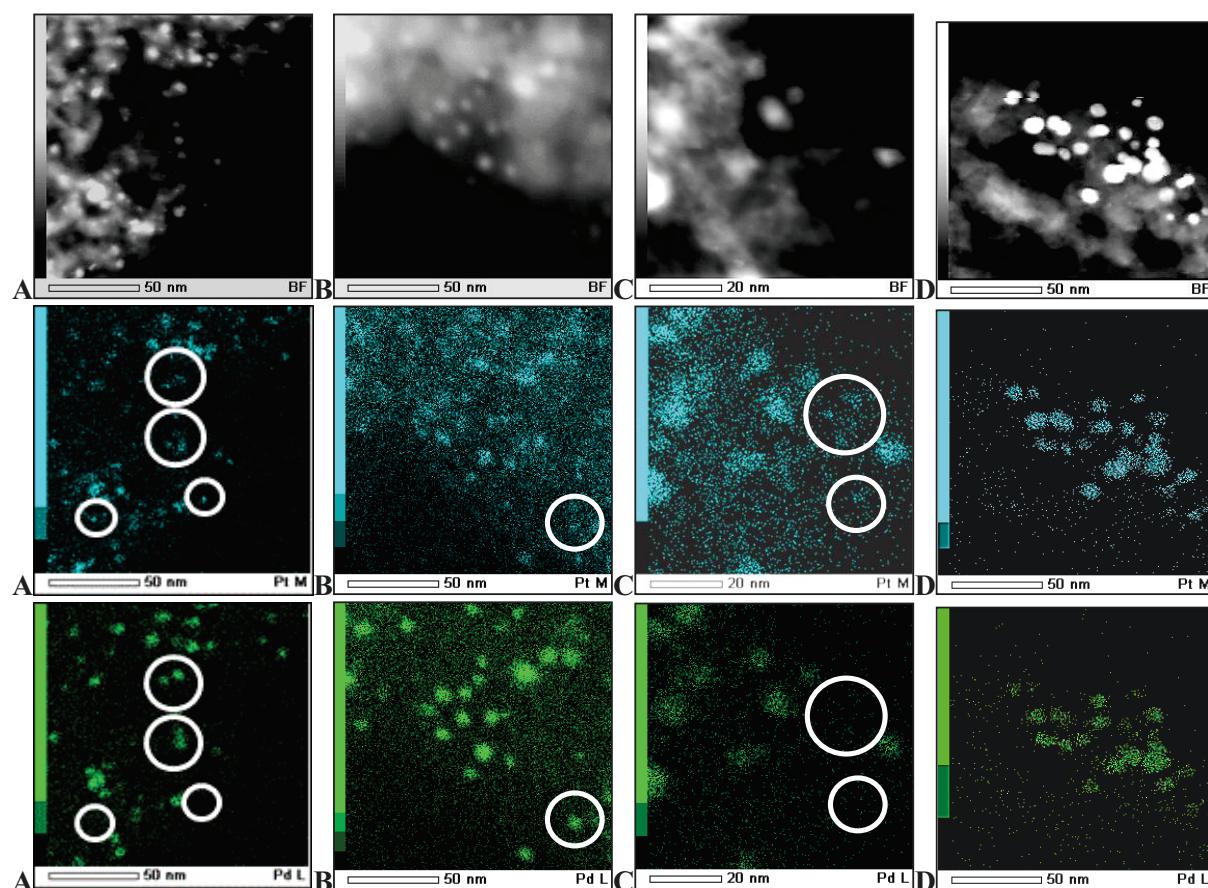
Protocole de minéralisation utilisé avant analyse <i>ICP-OES</i>	2,5% <i>m</i> . PtPd / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		2,5% <i>m</i> . PtPd / γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La		<i>DOC</i> de référence	
	% <i>m</i> . Pt	% <i>m</i> . Pd	% <i>m</i> . Pt	% <i>m</i> . Pd	% <i>m</i> . Pt	% <i>m</i> . Pd
P1 (eau régale)	1,07	0,96	0,97	0,86	1,42	0,79
P2 (HNO <sub>3</sub> , HCl, HF)	1,40	1,10	1,40	1,03	1,54	0,93
Ecart relatif (%)	24	13	31	16	8	15

Les teneurs en Pd inaccessibles des trois catalyseurs sont proches contrairement à celles en Pt qui sont trois et quatre fois plus élevées sur les catalyseurs à base de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La que sur le *DOC* de référence, respectivement. Le catalyseur supporté sur γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La présente les teneurs en métaux précieux inaccessibles les plus élevées. L'analyse de ses profils de *TPR*, à l'état frais et vieilli, a révélé que la phase active était principalement sous la forme métallique. Ces métaux inaccessibles en



forte interaction avec le support  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  pourraient s'expliquer par sa structure proche de celle du spinelle mais présentant plus de sites cationiques vacants majoritairement octaédriques ( $\text{Al}_8[\text{Al}_{13[1/3]}\square_{2(2/3)}]\text{O}_{32}$ ) [261]. Ces sites sont donc des hôtes privilégiés pour les cations  $\text{Pt}^{2+}$  et  $\text{Pd}^{2+}$  conduisant ainsi à la formation d'alliages de type  $\text{M-Al}$  ou  $\text{M-Al}_2\text{O}_{3-x}$  (avec  $\text{M} = \text{Pt}$  ou  $\text{Pd}$ ), qui n'adsorbent pas de  $\text{H}_2$  et desquels le  $\text{Pt}$  et le  $\text{Pd}$  pourraient tout de même être régénérés par traitement sous air pour des températures supérieures à  $500^\circ\text{C}$  [262]. Leur degré d'oxydation proche de zéro à l'état frais s'explique par l'acidité du support alumineux qui augmente la déficience en électrons des atomes de  $\text{Pt}$  et  $\text{Pd}$  empêchant ces derniers de s'oxyder. A l'inverse, le support hydrophobe  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  favorise l'oxydation des métaux précieux en stabilisant leurs oxoanions  $\text{PtO}^{2-}$  ou  $\text{PdO}^{2-}$  [263].

Les cartographies *EDX* réalisées sur les catalyseurs supportés sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  sont en accord avec les hypothèses évoquées précédemment (Figure 89).



**Figure 89 : Cartographies *EDX* réalisées en mode *HRSTEM-HAADF* sur les catalyseurs 2,5%PtPd(3:2)/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (A, état frais et B, vieilli 144 h à  $750^\circ\text{C}$ ) et 2,5%PtPd(3:2)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  (C, état frais et D, vieilli 144 h à  $750^\circ\text{C}$ ), détection du  $\text{Pt}$  en bleu et du  $\text{Pd}$  en vert.**

A l'état frais, les zones bleues et vertes indiquant la présence de  $\text{Pt}$  et de  $\text{Pd}$ , respectivement, ne sont pas totalement superposées sur le catalyseur supporté sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (entourées en blanc sur la Figure 89-A). Il existe des zones où seul le platine ressort. Les particules obtenues par imprégnation en

voie humide du support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sont donc un mélange de particules monométalliques et bimétalliques. Après un vieillissement de 144 h, les zones bleues sont moins intenses que les vertes et surtout moins étalées. Ceci pourrait confirmer l'hypothèse selon laquelle ces particules se présentent sous la forme de *clusters* bimétalliques  $\text{Pt}^0\text{-PdO}$  de type *core-shell*, comme celles observées sur les cartographies *EDX* du *DOC* de référence (cf. Chapitre 2).

Dans le cas du catalyseur supporté sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ , quasiment toutes les particules, hormis celles encerclées en blanc sur la Figure 89-C, ressortent également en bleu et en vert, indiquant la présence simultanée de Pt et de Pd et donc la formation de particules bimétalliques. Cette tendance est d'autant plus prononcée sur la cartographie *EDX* réalisée sur le catalyseur vieilli 144 h, sur laquelle les taches sont plus intenses et totalement superposables (Figure 89-D). Cette analyse étant réalisée en volume, il n'est pas possible de confirmer que ces particules présentent les caractéristiques d'alliages Pt-Pd, mais ces observations ne s'opposent pas à cette hypothèse.

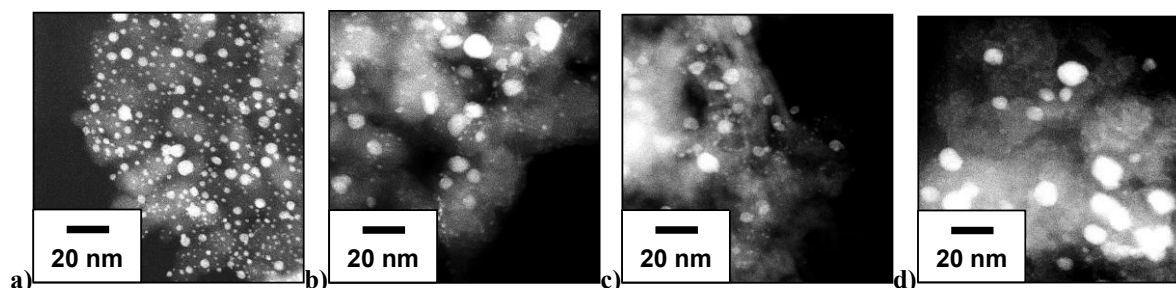
Les tailles moyennes des particules métalliques de ces trois échantillons obtenues par des mesures de chimisorption de  $\text{H}_2$  et calculées d'après les teneurs en *PGM*, déterminées par *ICP-OES*, ont été comparées à celles déterminées par analyse d'images *HRSTEM* (Tableau 38). Ces dernières sont en accord avec les valeurs des tailles moyennes de particules calculées après minéralisation selon le protocole P2, tant pour les supports commerciaux en alumine que pour le support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  atomisé. Ceci confirme donc que la quasi-totalité des *PGM* contenus dans les trois catalyseurs est bien réduite à 500 °C bien qu'une partie de ces métaux précieux soit en très forte interaction avec le support catalytique sous forme d'alliages ou de solutions solides.

**Tableau 38 : Résultats des mesures de chimisorption de  $\text{H}_2$  en mode pulsé et des analyses d'images *HRSTEM-HAADF*.**

Echantillon	Etat	Protocole de minéralisation	Analyse par chimisorption de $\text{H}_2$ en mode pulsé (H/M=1)			Analyse d'images <i>HRSTEM-HAADF</i>
			Taux de dispersion métallique (%)	Surface métallique développée ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ de métal)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)
<i>DOC</i> de référence	Frais	P1	23	82	4,5	
		P2	16	52	7,2	5 et 10-15
	100 000 km	P1	11	34	10,8	
		P2	8	27	13,9	10 et 20-25
2,5% <i>m</i> .PtPd [450°C] / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ [900°C]	Frais	P1	65	211	1,8	
		P2	60	186	2,0	2,2
	Vieilli 144h	P1	12	40	9,5	
		P2	11	37	10,0	13,0
2,5% <i>m</i> .PtPd [450°C] / $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [900°C]	Frais	P1	99	323	1,1	
		P2	93	303	1,2	1,9
	Vieilli 144h	P1	8	27	11,8	
		P2	8,89	29	12,7	14

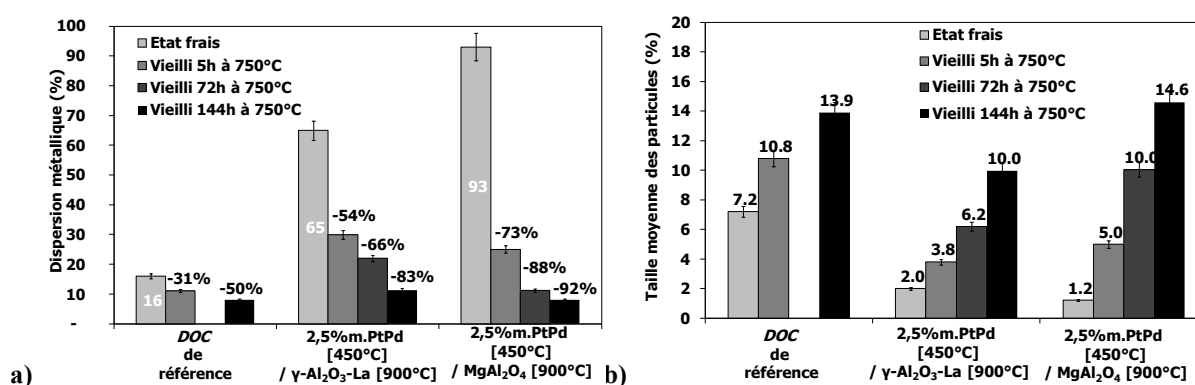


Les catalyseurs supportés sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  présentent une distribution bimodale des particules métalliques, tant à l'état frais qu'après un vieillissement hydrothermal de 144 h à 750 °C, comme le montrent les images *HRSTEM-HAADF* de la Figure 90.



**Figure 90 : Images *HRSTEM-HAADF* du catalyseur 2,5%PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a) frais et b) vieilli 144 h à 750 °C; et du catalyseur 2,5%PtPd(3:2)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ , c) frais et d) vieilli 144 h à 750 °C.**

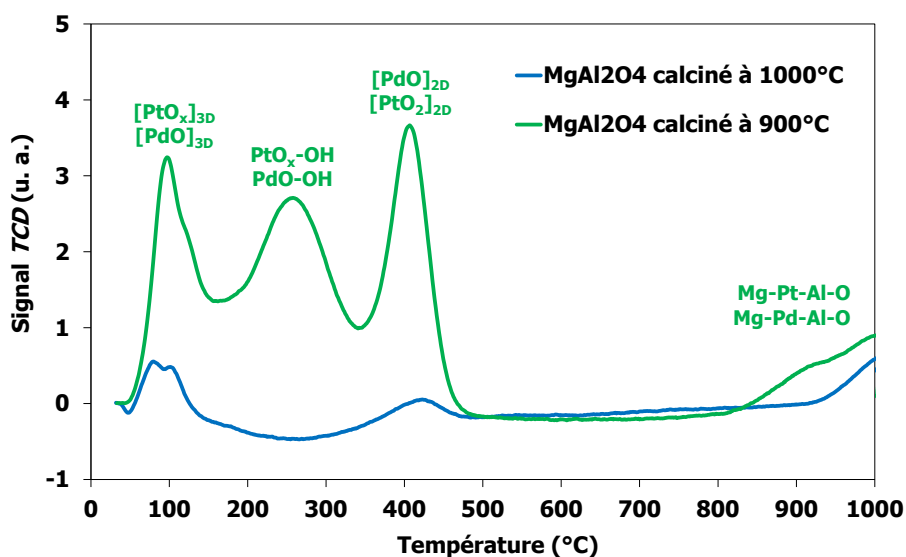
L'abatement de leur dispersion métallique après 144 h de vieillissement est inversement proportionnel à leur dispersion métallique initiale (Figure 91-a). En effet, bien que le catalyseur supporté sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  présente la dispersion métallique la plus élevée à l'état frais, celle-ci est la plus faible après un vieillissement de 144 h. De plus, les tailles moyennes de particules du *DOC* de référence et du catalyseur supporté sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sont très proches après 144 h de vieillissement, bien qu'il existe un facteur trois entre leurs dispersions initiales (Figure 91-b). Le catalyseur supporté sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ , quant à lui, présente des particules de taille légèrement inférieure. Ceci pourrait en partie s'expliquer par le fait qu'il présente des teneurs en *PGM* inaccessibles plus importantes sous forme d'alliage M-Al (avec M = Pt ou Pd), permettant d'assurer leur stabilité au cours d'un vieillissement hydrothermal.



**Figure 91 : Evolution a) de la dispersion métallique et b) de la taille moyenne des particules métalliques en fonction de la durée du vieillissement hydrothermal à 750 °C, pour le *DOC* de référence et les catalyseurs 2,5%PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et 2,5%PtPd(3:2)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ .**

### 4.3.2. Influence de la température de calcination du support

La température de calcination est un des paramètres jouant un rôle clé sur la nature des interactions métal-support des catalyseurs supportés. Afin d'étudier son influence, le support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a été calciné à 900 et 1 000 °C. Puis, les catalyseurs préparés à partir de ces supports ont subi des analyses de *TPR* présentées sur la Figure 92. La notation utilisée pour indiquer les températures de calcination est la suivante : 2,5%*m*.PtPd(3:2)[Température de calcination de la phase catalytique] /  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [Température de calcination du support catalytique].



**Figure 92 :** Profils de *TPR* des catalyseurs 2,5%*m*.PtPd(3:2)[450°C]/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [900°C] et 2,5%*m*.PtPd(3:2)[450°C]/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1000°C] à l'état frais.

Il s'avère que le profil de *TPR* du catalyseur dont le support a été calciné à 1 000 °C présente moins de pics de réduction et moins intenses, que ceux du catalyseur dont le support a été calciné à 900 °C. Le pic de réduction situé entre 200 et 300 °C, correspondant aux espèces oxydées liées aux groupements hydroxyles de surface, est absent. De plus, le pic de réduction situé au-dessus de 800 °C s'est décalé de 100 °C vers les hautes températures, du fait d'une meilleure cristallisation du support d'où une structure cristalline plus ordonnée et donc moins de sites vacants disponibles pour l'insertion de Pt et de Pd.

L'évolution de la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) des catalyseurs supportés sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  calcinés à 900 et 1 000 °C a été mesurée en fonction de la durée du vieillissement hydrothermal et comparée à celles du *DOC* de référence et du catalyseur supporté sur l'alumine gamma commerciale (Tableau 39).

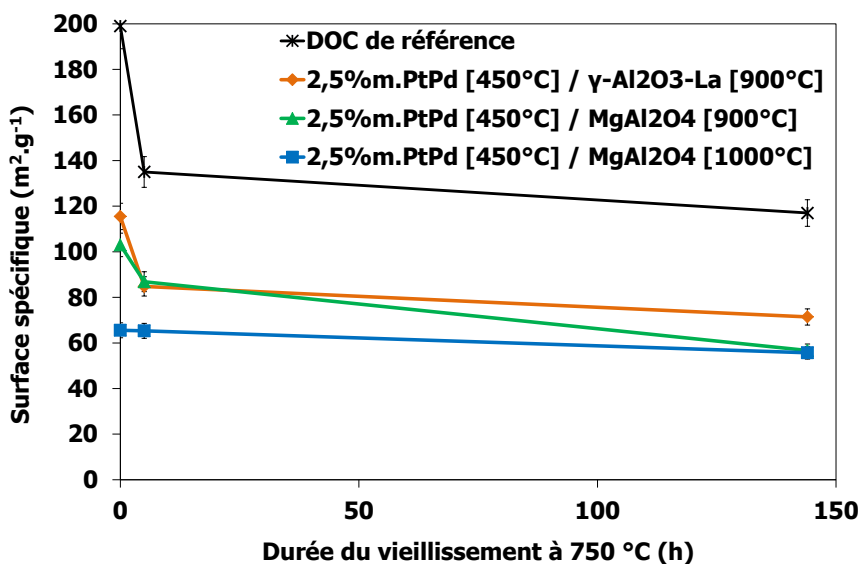
Il faut rappeler ici que le support du *DOC* de référence est composé de 70 %*m*. d'alumine et de 30 %*m*. de silice de type zéolithique. La  $S_{\text{BET}}$  indiquée n'est donc pas directement comparable à celles des autres supports, mais est seulement donnée à titre indicatif. Par ailleurs, le *DOC* ayant subi

un roulage de 100 000 km n'est pas directement comparable aux phases catalytiques vieilles 72 h et 144 h.

**Tableau 39 : Résultats des mesures de physisorption de N<sub>2</sub> sur des catalyseurs frais et vieillis sous atmosphère hydrothermale à 750 °C.**

Echantillon	DOC de référence			2,5% <i>m</i> .PtPd [450 °C] / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La [900°C]				2,5% <i>m</i> .PtPd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [900°C]				2,5% <i>m</i> .PtPd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [1000°C]			
Etat	Frais	Vieilli 5h	100 000 km	Vieillissement hydrothermal à 750°C											
				Frais	5h	72h	144h	Frais	5h	72h	144h	Frais	5h	72h	144h
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	199	135	117	116	85	71	64	103	87	57	56	66	65	56	52
Volume moyen des pores BJH (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,46	0,32	0,32	0,53	0,36	0,33	0,29	0,38	0,40	0,37	0,40	0,35	0,34	0,30	0,33
Diamètre moyen des pores BJH (nm)	9,2	9,5	11,2	27,5	25,05	30,8	35,5	14,6	18,3	26,2	28,9	21,1	21,5	21,8	25,7

Bien que les catalyseurs 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[900°C] et 2,5%*m*.PtPd(3:2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La[900°C] présentent à l'état frais des surfaces spécifiques similaires, l'abatement de la S<sub>BET</sub> du catalyseur supporté sur MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> après vieillissement est légèrement supérieur à celui du catalyseur supporté sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La. A l'inverse, les S<sub>BET</sub> des supports MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcinés à 900 et 1 000 °C sont similaires après 144 h de vieillissement, bien qu'à l'état frais le support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calciné à 1 000 °C présente un abatement de 35 % de sa S<sub>BET</sub> par rapport à celle du support calciné à 900 °C (Figure 93).



**Figure 93 : Evolution de la S<sub>BET</sub> en fonction de la durée du vieillissement hydrothermal à 750 °C, du DOC de référence et de catalyseurs chargés à 2,5%*m*.PtPd(3:2) supportés sur  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[900°C] et MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1000°C].**

L'évolution de la microstructure de ces catalyseurs a été observée au HRTEM (Figure 94). Les supports alumineux du DOC de référence et du catalyseur 2,5%*m*.PtPd(3:2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La présentent des

zones totalement cristallisées du fait de phénomènes de frittage, contrairement au catalyseur 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dont les cristallites sphériques ont grossi par coalescence.

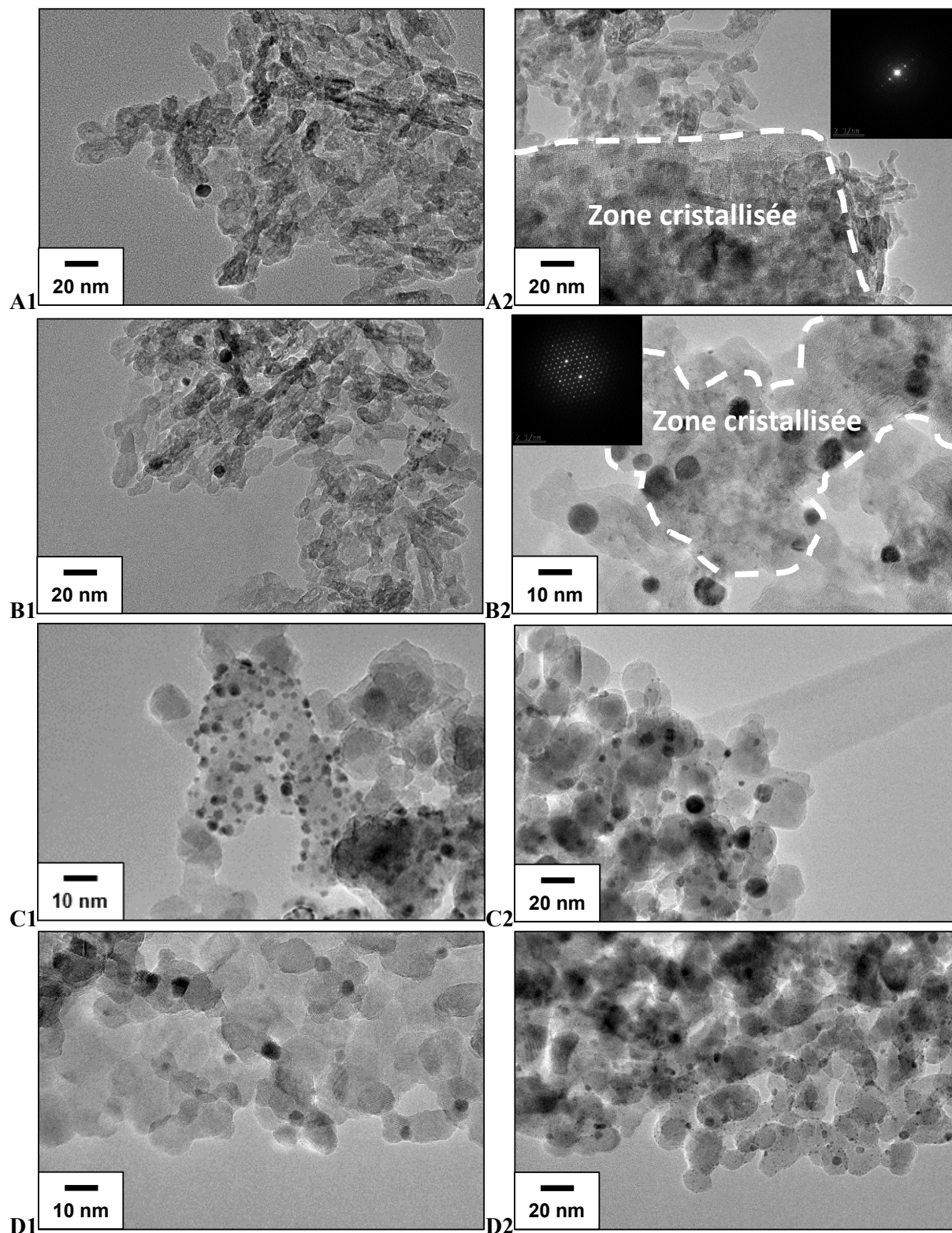


Figure 94 : Images *HRTEM* du *DOC* de référence A1) à l'état frais et A2) après un roulage de 100 000 km, et des catalyseurs B) 2,5%*m*.PtPd(3:2)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La, C) 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[900°C] et D) 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1000°C], 1) à l'état frais et 2) vieilli 144 h sous atmosphère hydrothermale à 750 °C.

En revanche, la distribution du volume des pores du support  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  en fonction de leur diamètre est plus large que celle des supports  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Figure 95). La distribution monomodale de ces derniers est maintenue après vieillissement, bien que le diamètre moyen soit passé de 10 à 30 nm pour le support calciné à 900 °C et de 15 à 20 nm pour celui calciné à 1000 °C. L'augmentation de la température de calcination du support catalytique  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a permis d'améliorer sa stabilité sous atmosphère hydrothermale. Contrairement au support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , le diamètre moyen des pores du support  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  évolue très peu au cours du vieillissement, bien que les plus petits pores semblent s'être refermés au profit de pores plus volumineux. Cet écart important entre les volumes des pores des supports  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  pourrait en partie expliquer les différences de stabilité hydrothermale des phases actives supportées.

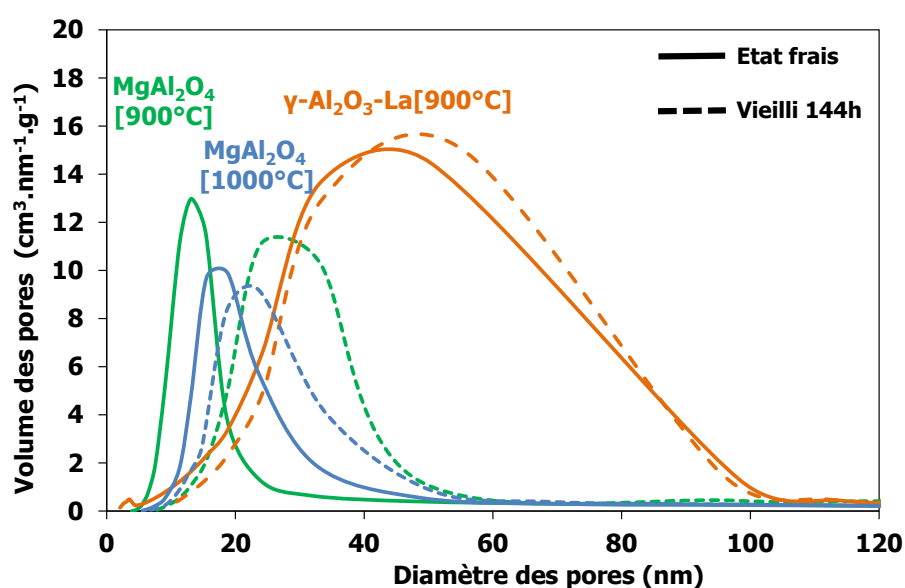


Figure 95 : Distribution du volume des pores en fonction de leur diamètre, de catalyseurs chargés à 2,5% $\text{m.PtPd(3:2)}$  supportés sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  calciné à 900 et 1 000 °C et sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ , à l'état frais et après 144 h de vieillissement hydrothermal à 750 °C.

### 4.3.3. Conclusion

Dans le cas du *DOC* de référence et du catalyseur supporté sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , les métaux précieux inaccessibles correspondent davantage à des interactions métal-support fortes, stabilisant la phase active sous la forme oxydée, contrairement au support  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  dont la forte électronégativité la maintient à l'état métallique. Bien que la phase catalytique du *DOC* de référence contienne également de l'alumine gamma, le procédé selon lequel elle a été élaborée diffère semble-t-il de notre protocole d'imprégnation en voie humide, tant par le degré d'oxydation de la phase active atteint que par les *MSI* générées sur le catalyseur supporté sur l'alumine gamma commerciale. Enfin, l'augmentation de la température de calcination du support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a permis de maintenir, après 144 h de vieillissement à 750 °C, une dispersion métallique supérieure à celles du *DOC* de référence et du catalyseur supporté

sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  en générant des *MSI* plus fortes malgré l'abaissement de la réactivité du support (Figure 96).

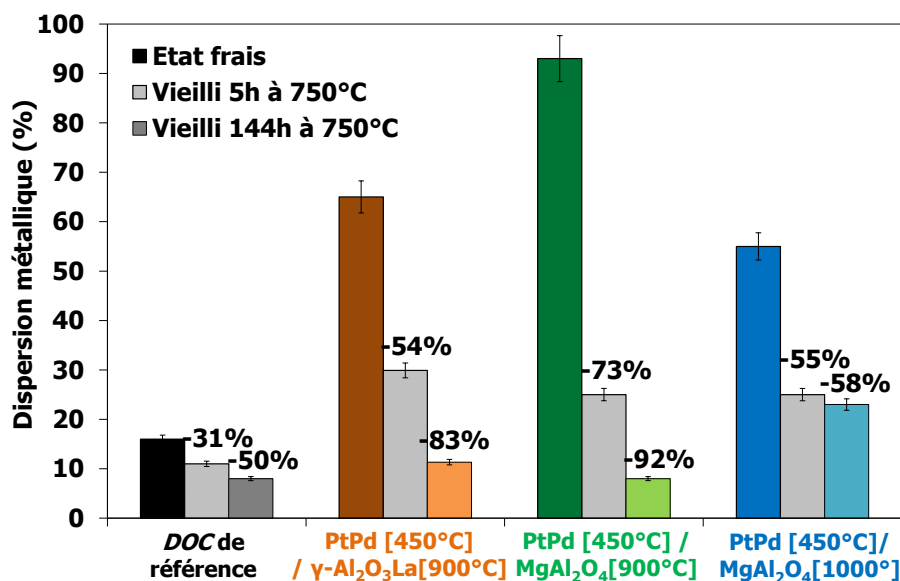


Figure 96 : Evolution des dispersions métalliques en fonction de la durée du vieillissement hydrothermal à 750 °C du *DOC* de référence et de catalyseurs chargés à 2,5%*m.PtPd*(3:2) supportés sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [900°C] et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1000°C].

## 4.4. Influence du protocole d'élaboration de la phase active

### 4.4.1. Influence du traitement thermique

Les précurseurs favorisent les interactions avec le support catalytique lors de la phase d'imprégnation du fait qu'ils se trouvent à l'état ionique. C'est pourquoi il a été envisagé de prétraiter les solutions aqueuses de nitrates de Pt et de Pd par micro-ondes (MO) à 600 W (150 °C) pendant 2 min afin d'accélérer la formation de *clusters* de tailles comprises entre 2 et 10 nm. D'autre part, une température de calcination de la phase active de 650 °C a été testée afin d'évaluer si la décomposition des oxydes de platine permettait d'augmenter la stabilité du platine métallique à la surface du support. D'après les résultats des analyses *ICP-OES* présentés dans le Tableau 40, la quantité de *PGM* non minéralisable selon le protocole P1 a augmenté dans le cas des deux premiers catalyseurs, malgré la diminution de la réactivité du support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  par augmentation de la température de calcination.

**Tableau 40 : Résultats des analyses *ICP-OES* réalisées après minéralisation selon les protocoles P1 et P2.**

Protocole de minéralisation utilisé avant analyse <i>ICP-OES</i>	2,5% <i>m.</i> PtPd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [900°C]		2,5% <i>m.</i> PtPd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [1000°C]		2,5% <i>m.</i> PtPd [MO+450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [1000°C]		2,5% <i>m.</i> PtPd [650°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [1000°C]	
	% <i>m.</i> Pt	% <i>m.</i> Pd	% <i>m.</i> Pt	% <i>m.</i> Pd	% <i>m.</i> Pt	% <i>m.</i> Pd	% <i>m.</i> Pt	% <i>m.</i> Pd
P1 (eau régale)	1,07	0,96	0,97	0,77	0,82	0,26	0,73	0,73
P2 (HNO <sub>3</sub> , HCl, HF)	1,40	1,10	1,30	1,07	1,30	0,36	1,67	0,98
Ecart relatif (%)	24	13	26	28	37	28	56	26

La quantité de *PGM* qui interagissait auparavant avec les groupements hydroxyles et les sites vacants du support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calciné à 900 °C est donc disponible pour d'autres interactions métal-support sous l'effet de l'augmentation de la température de calcination du support. Les métaux ont pu davantage réagir entre eux pour former des alliages, modifiant ainsi les transferts de charges avec le support, responsables des nouvelles interactions métal-support. Par ailleurs, la pré-cristallisation des précurseurs de Pt et de Pd générée par micro-ondes a pour conséquence d'accélérer la coalescence des particules de la phase active. Enfin, les teneurs élevées en *PGM* non accessibles après calcination de la phase active à 650 °C peuvent en partie être liées à de fortes interactions métal-support mais également à de l'encapsulation des métaux précieux bien que ce phénomène n'ait pas pu être observé au *HRTEM*.

L'analyse des profils de *TPR* de ces catalyseurs frais et vieillis 144 h à 750 °C confirme la formation d'interactions métal-support différentes, plus particulièrement pour le catalyseur prétraité par micro-ondes et celui calciné à 650 °C (Figure 97). En effet, leurs profils présentent une consommation croissante de H<sub>2</sub> de 50 à 500 °C indiquant la réduction d'espèces oxydées de tailles et de natures très différentes, contrairement au catalyseur calciné à 450 °C dont la ligne de base est horizontale en dehors des pics de forte intensité. Les allures de ces profils de *TPR* indiquent la présence d'oxydes en très fortes interactions avec le support et dont l'oxydation est maintenue au cours du vieillissement hydrothermal.

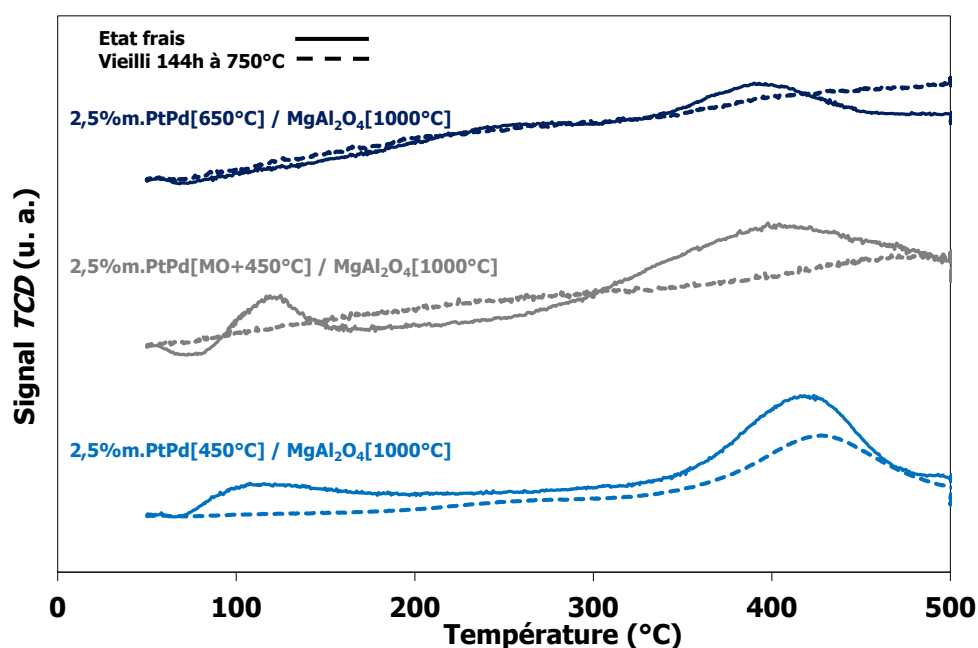


Figure 97 : Profils de *TPR* de catalyseurs 2,5%PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1000°C] dont les phase actives ont été calcinées à 450 °C (après traitement sous MO ou pas) et à 650 °C.

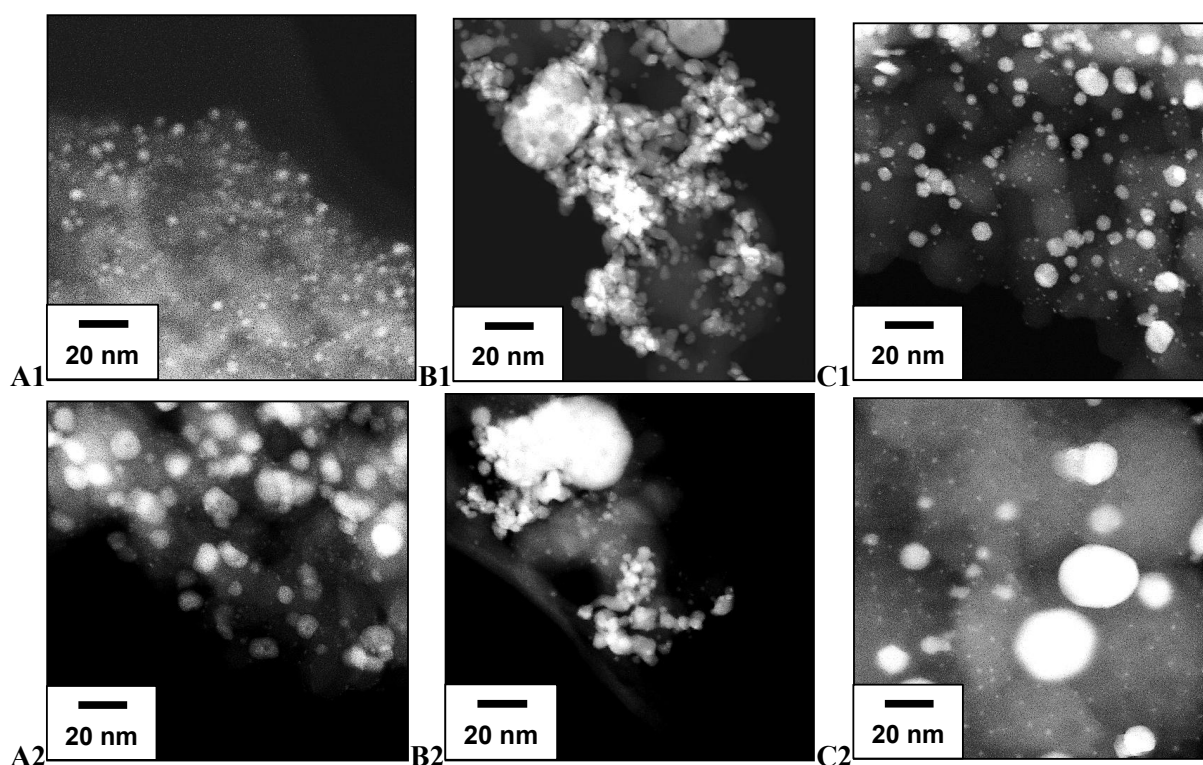
Les particules des phases actives pré-traitées par micro-ondes et calcinée à 650 °C présentent, dès l'état frais, des tailles bien supérieures à celles du catalyseur calciné à 450 °C, comme le montrent les résultats des mesures de chimisorption de H<sub>2</sub> (Tableau 41).

Tableau 41 : Résultats des mesures de chimisorption de H<sub>2</sub> et des analyses d'images *HRSTEM*.

Analyse par chimisorption H <sub>2</sub> en mode pulsé (H/M=1)						Analyse d'images <i>HRSTEM-HAADF</i>
Phase catalytique	Etat	Protocole de minéralisation	Taux de dispersion métallique (%)	Surface métallique développée (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> de métal)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)
2,5% <i>m</i> .PtPd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [900°C]	Frais	P1	98	323	1,1	
		P2	93	302	1,2	1,9
	Vieilli 144h	P1	8	27	11,8	
		P2	9	29	12,7	14,0
2,5% <i>m</i> .PtPd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [1000°C]	Frais	P1	51	177	2,2	
		P2	55	175	2,1	2,0
	Vieilli 144h	P1	23	74	4,9	
		P2	21	75	5,3	5,0
2,5% <i>m</i> .PtPd [MO + 450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [1000°C]	Frais	P1	38	118	3,0	
		P2	32	89	3,5	3,1
	Vieilli 144h	P1	3	11	32,9	
		P2	3	8	39,3	40,0
2,5% <i>m</i> .PtPd [650°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [1000°C]	Frais	P1	84	292	1,3	
		P2	50	161	2,2	3,0
	Vieilli 144h	P1	19	64	6,1	-
		P2	11	35	10,2	8,0



Les effets des traitements micro-ondes et de la calcination à 650 °C sont visibles sur les images *HRSTEM-HAADF* de la Figure 98. Après un vieillissement de 144 h, le catalyseur 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1000°C] présente une taille moyenne des particules métalliques de 4 nm contre 14 nm pour le catalyseur 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[900°C]. Ce résultat confirme donc l'existence de nouvelles interactions métal-support plus fortes dans le cas du catalyseur dont le support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a été calciné à 1 000 °C, ces dernières limitant la coalescence des métaux précieux par ancrage chimique sur le support. En revanche, ces interactions sont inexistantes dans le cas du catalyseur ayant subi un prétraitement sous micro-ondes. Ce dernier a au contraire favorisé la coalescence des particules jusqu'à atteindre un diamètre moyen de 40 nm (Figure 98-B2) après vieillissement.



**Figure 98 :** Images *HRSTEM-HAADF* de catalyseurs 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1) à l'état frais et (2) vieillis 144 h à 750 °C, calcinés A) à 450 °C, B) à 450 °C après traitement sous MO et C) à 650°C.

D'après la Figure 99, le catalyseur présentant la dispersion métallique la plus élevée après un vieillissement hydrothermal de 144 h à 750 °C est le catalyseur 2,5%*m*.PtPd(3:2)[450°C]/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1000°C]. L'augmentation de la température de calcination du support de 100 °C a permis une meilleure stabilisation de la taille des particules métalliques que dans le cas du traitement du catalyseur par micro-ondes ou d'une calcination à 650 °C. Il reste à savoir si les catalyseurs présentant des interactions métal-support ainsi générées possèdent des performances catalytiques équivalentes à celles du *DOC* de référence.

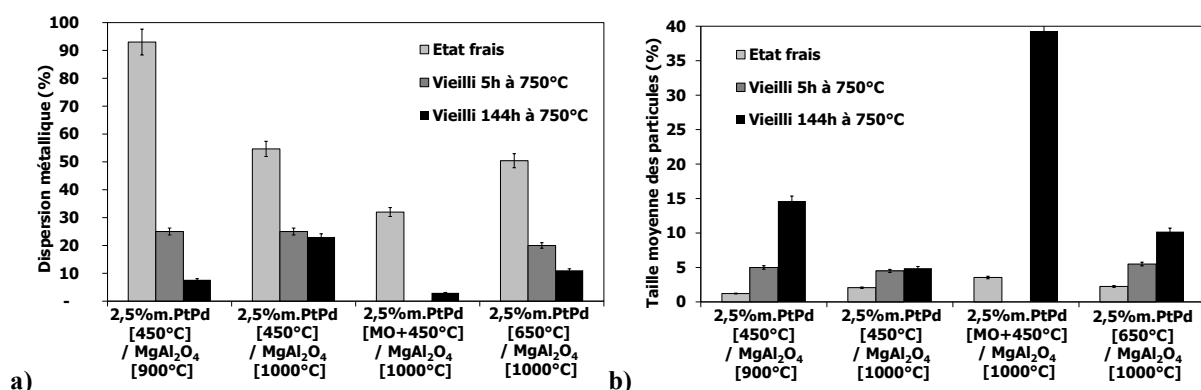


Figure 99 : Evolution a) de la dispersion métallique et b) de la taille moyenne des particules métalliques en fonction de la durée du vieillissement hydrothermal à 750 °C.

#### 4.4.2. Influence du protocole d'imprégnation

Les interactions entre le platine et le support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  étant très fortes, il a été envisagé d'imprégner les précurseurs de la phase active de façon séquentielle. Le palladium a donc été imprégné en premier sur le support, puis la phase active a été calcinée, à 450 ou 800 °C, avant d'être à nouveau imprégnée par les précurseurs de Pt et de subir une seconde calcination, à 450 ou 650 °C. La notation utilisée pour référencer les catalyseurs en fonction des différentes températures de calcination est la suivante : 1%*m*.Pd[Température de la 1<sup>ère</sup> calcination] – 1,5%*m*.Pt[Température de la 2<sup>ème</sup> calcination] /  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1000°C]. Ces catalyseurs ont été vieillis à 750 °C sous atmosphère hydrothermale pendant 5 et 144 h. L'évolution de leur surface métallique a été évaluée par chimisorption de  $\text{H}_2$  et par analyse d'images *HRSTEM-HAADF*. Au préalable, les teneurs en métaux précieux accessibles ont été mesurées par analyses *ICP-OES* après minéralisation selon les protocoles P1 et P2, et sont présentées dans le Tableau 42.

Tableau 42 : Résultats des analyses *ICP-OES* réalisées, après minéralisation selon les protocoles P1 et P2, des catalyseurs imprégnés de façon séquentielle.

Protocole de minéralisation utilisé avant analyse <i>ICP-OES</i>	1% <i>m</i> . Pd [450°C] + 1,5% <i>m</i> . Pt [450°C] / $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1000°C]		1% <i>m</i> . Pd [450°C] + 1,5% <i>m</i> . Pt [650°C] / $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1000°C]		1% <i>m</i> . Pd [800°C] + 1,5% <i>m</i> . Pt [450°C] / $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1000°C]		1% <i>m</i> . Pd [800°C] + 1,5% <i>m</i> . Pt [650°C] / $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1000°C]	
	% <i>m</i> . Pt	% <i>m</i> . Pd	% <i>m</i> . Pt	% <i>m</i> . Pd	% <i>m</i> . Pt	% <i>m</i> . Pd	% <i>m</i> . Pt	% <i>m</i> . Pd
P1 (eau régale)	1,16	1,06	1,00	0,75	1,46	0,82	0,79	0,47
P2 ( $\text{HNO}_3$ , HCl, HF)	1,44	1,12	1,42	0,95	1,67	0,96	1,43	0,85
Ecart relatif (%)	19	5	30	21	13	14	45	44

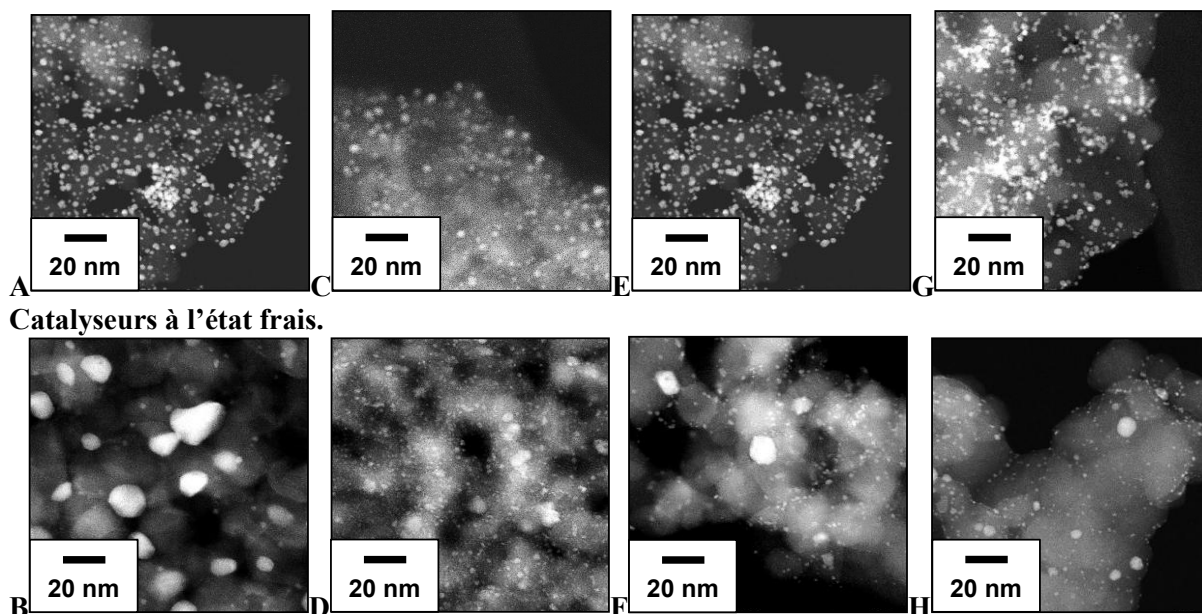
Après réduction à 500 °C, les tailles moyennes des particules ont été mesurées par chimisorption de  $\text{H}_2$  et calculées à partir des teneurs en *PGM* mesurées par *ICP-OES*. Les résultats de ces analyses, présentés dans le Tableau 43, indiquent qu'il existe une corrélation plus importante entre la taille moyenne des particules métalliques déterminée par analyse d'images *HRSTEM-HAADF*

(Figure 100) et celles déterminées par chimisorption de H<sub>2</sub> après minéralisation suivant le protocole P2. Ceci confirme à nouveau que la quasi-totalité des métaux nobles est réduite à 500 °C et que le pic de réduction existant au-dessus de 800 °C correspondrait à une fraction très faible de la quantité totale de *PGM* imprégnée sur le support.

**Tableau 43 : Résultats des mesures de chimisorption de H<sub>2</sub> et d'analyse d'images *HRSTEM*.**

Phase catalytique	Etat	Protocole de minéralisation	Analyse par chimisorption H <sub>2</sub> en mode pulsé (H/M=1)			Analyse d'images <i>HRSTEM-HAADF</i>
			Taux de dispersion métallique (%)	Surface métallique développée (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> de métal)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)
1% <i>m</i> .Pd [450°C] - 1,5% <i>m</i> .Pt [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [1000°C]	Frais	P1	60	192	1,9	
		P2	52	166	2,2	2,2
	Vieilli 144h	P1	19	59	6,1	
		P2	16	51	7,1	10,3
1% <i>m</i> .Pd [450°C] - 1,5% <i>m</i> .Pt [650°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [1000°C]	Frais	P1	64	209	1,8	
		P2	61	195	1,9	2,0
	Vieilli 144h	P1	52	169	2,2	
		P2	50	157	2,3	2,4
1% <i>m</i> .Pd [800°C] - 1,5% <i>m</i> .Pt [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [1000°C]	Frais	P1	53	184	2,0	
		P2	51	168	2,2	2,1
	Vieilli 144h	P1	36	126	3,1	-
		P2	35	115	2,3	2,3
1% <i>m</i> .Pd [800°C] - 1,5% <i>m</i> .Pt [650°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [1000°C]	Frais	P1	106	340	1,1	
		P2	59	188	1,9	1,9
	Vieilli 144h	P1	100	320	1,1	
		P2	55	177	2,0	2,3

A l'état frais, les images *HRSTEM* de la Figure 100 montrent des catalyseurs présentant des tailles de particules relativement homogènes, hormis celui dont les deux calcinations ont été réalisées à 450 °C. Ce dernier présente deux tailles de particules distinctes (Figure 100-A). Cependant, après un vieillissement hydrothermal de 144 h à 750 °C, les particules métalliques des quatre catalyseurs présentent une distribution en taille bimodale. La proportion des plus grosses particules est plus importante sur les catalyseurs dont la seconde calcination a été réalisée à 450 °C. En effet, à cette température de calcination, le Pt se présente à l'état oxydé et le Pd<sup>0</sup> est capable de se réoxyder. Les oxydes de Pt et de Pd en faible interaction avec le support vont pouvoir migrer et coalescer lors d'un vieillissement à 750 °C avant de se décomposer, contrairement à la phase active de catalyseurs ayant subi une seconde calcination à 650 °C. Cette dernière présente du platine à l'état métallique qui ne va pouvoir migrer et coalescer qu'à partir de 741 °C (T<sub>Tamman</sub> Pt<sup>0</sup>).



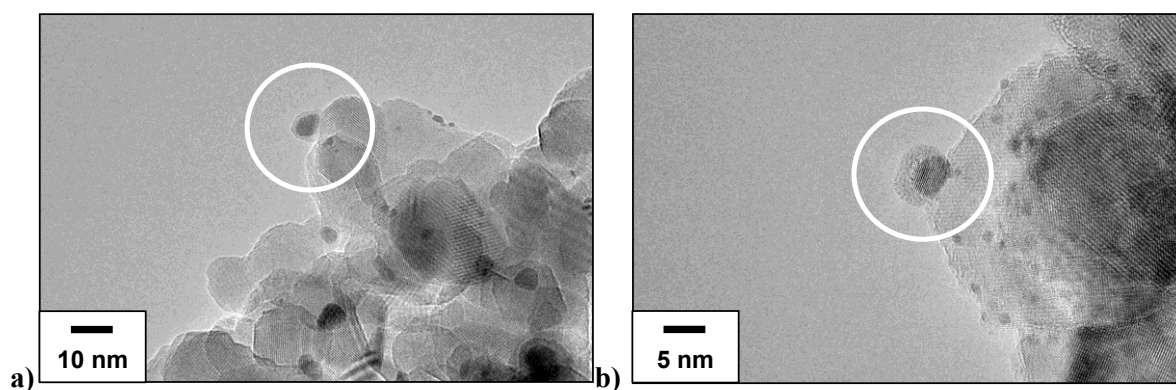
Catalyseurs à l'état frais.

Catalyseurs vieillis 144 h sous atmosphère hydrothermale à 750 °C.

**Figure 100 :** Images *HRSTEM-HAADF* des catalyseurs préparés par imprégnation séquentielle et supportés sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  calciné à 1000 °C : A) et B) 1%*m*.Pd[450°C]-1,5%*m*.Pt[450°C], C) et D) 1%*m*.Pd[450°C]-1,5%*m*.Pt[650°C], E) et F) 1%*m*.Pd[800°C]-1,5%*m*.Pt[450°C], G) et H) 1%*m*.Pd[800°C]-1,5%*m*.Pt[650°C].

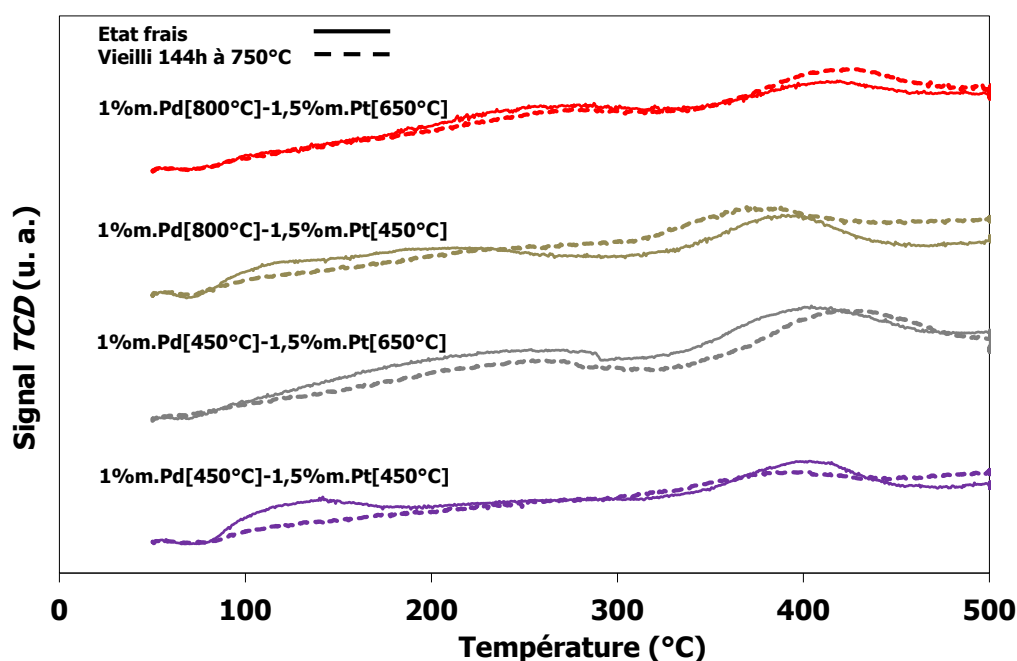
Par ailleurs, les teneurs en métaux précieux inaccessibles augmentent avec la température de calcination de la phase active. Concernant les catalyseurs dont la première calcination est réalisée à 800 °C, les teneurs en métaux inaccessibles ont plus que doublé entre la seconde calcination à 450 °C et celle à 650 °C. Au cours de calcinations à 650 et 800 °C, les précurseurs de Pt et de Pd se trouvent à l'état de nanoparticules et de *clusters* métalliques, respectivement, et peuvent présenter des interactions plus ou moins fortes avec le support suivant les déficiences en électrons générées localement lors de traitements thermiques à des températures supérieures à 500 °C. Effectivement, il a été possible d'observer quelques particules de Pt et de Pd encapsulées sur ces catalyseurs, tant à l'état frais qu'après un vieillissement hydrothermal de 144h à 750 °C, comme le montrent les images *HRTEM* de la Figure 101.

Les analyses de *TPR* réalisées sur ces catalyseurs à l'état frais et après un vieillissement hydrothermal de 144 h à 750 °C sont présentées sur la Figure 102. De la même façon que sur les profils de *TPR* présentés sur la Figure 97, les profils de ces quatre catalyseurs, frais et vieillis, indiquent qu'il y a adsorption de  $\text{H}_2$  de façon croissante sur la totalité de la gamme de températures balayée. A l'état frais, les catalyseurs dont la seconde calcination a été réalisée à 450 °C présentent deux larges pics de réduction centrés sur 150 et 400 °C, alors que ceux dont la seconde calcination a été réalisée à 650 °C, présentent un premier pic plus large décalé vers les hautes températures. Ce dernier se termine à la base du second pic de réduction centré sur 400 °C.



**Figure 101 :** Images *HRTEM* de particules encapsulées sur les catalyseurs a) 1%*m*.Pd[800°C]-1,5%*m*.Pt[450°C] à l'état frais et b) 1%*m*.Pd[800°C]-1,5%*m*.Pt[650°C] vieillis 144 h à 750 °C.

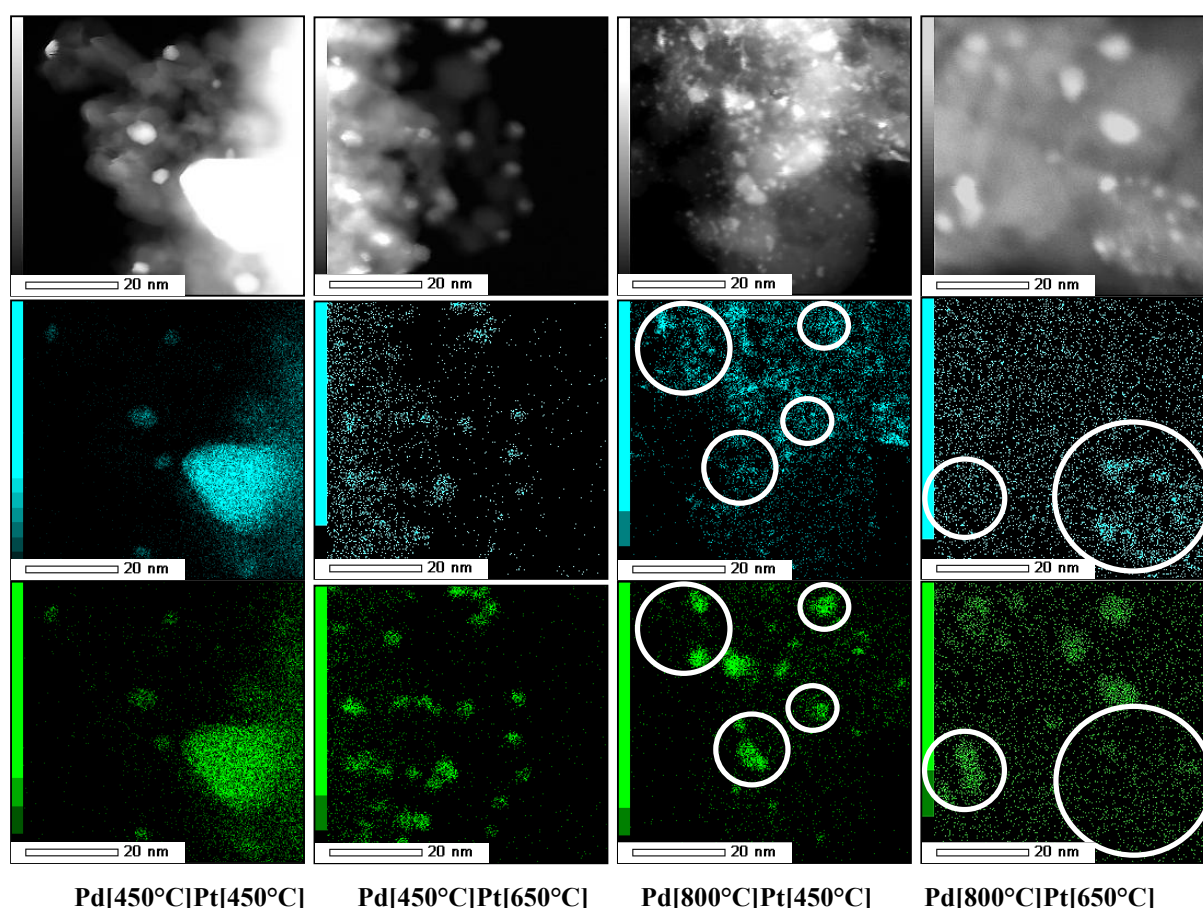
Par ailleurs, les intensités des pics de réduction relatifs aux catalyseurs vieillis dont la première calcination a été réalisée à 450 °C sont inférieures à celles relatives aux catalyseurs frais, contrairement à ceux dont la première calcination a été réalisée à 800 °C. Les profils de *TPR* de ces derniers indiquent que les catalyseurs à l'état vieilli adsorbent plus de H<sub>2</sub> qu'à l'état frais. Les traitements thermiques réalisés ont eu pour principale conséquence d'augmenter le nombre d'interactions métal-support et d'en créer de nouvelles de telle sorte que le H<sub>2</sub> est adsorbé quasiment en continu et de manière croissante.



**Figure 102 :** Profils de *H<sub>2</sub>-TPR* de catalyseurs 1%*m*.Pd-1,5%*m*.Pt(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1000°C] imprégnés de façon séquentielle et calcinés à différentes températures, à l'état frais et vieillis 144 h à 750 °C.

Des cartographies *EDX* ont également été réalisées sur ces quatre catalyseurs vieillis 144 h afin de déterminer la composition des particules de phase active et les modes d'interaction entre le Pt

et le Pd (Figure 103). Les zones bleues et vertes sont parfaitement superposées dans le cas des catalyseurs dont la première calcination a été réalisée à 450 °C, ce qui confirme que toutes les particules sont bimétalliques. En revanche, les zones bleues et vertes ne ressortent pas exactement aux mêmes endroits dans le cas des catalyseurs dont la première calcination a été réalisée à 800 °C (particules entourées en blanc sur la Figure 103). Sur la cartographie *EDX* du catalyseur dont la seconde calcination a été réalisée à 450 °C, les zones vertes sont plus intenses et plus étalées et ressortent aux mêmes endroits que les bleues pour certaines particules. Il existe également des zones bleues et vertes isolées. C'est également le cas du catalyseur dont la deuxième calcination a été réalisée à 650 °C, où les zones bleues et vertes ne présentent aucune superposition. Ces observations confirment que l'augmentation de la température de calcination du support a eu pour conséquence d'ancrer fortement les particules tout en réduisant les interactions entre le Pt et le Pd. Ces catalyseurs correspondent davantage à des mélanges de catalyseurs monométalliques. D'ailleurs, dans le cas du catalyseur 1%*m*.Pd[450°C]-1,5%*m*.Pt[450°C]/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1000°C], les teneurs en *PGM* inaccessibles, 19 et 5 %*m*. pour Pt et Pd, respectivement, sont très proches de celles des catalyseurs monométalliques Pt et Pd, soit 24 et 3 %*m*. (Tableau 35), respectivement.



**Figure 103 : Cartographies *EDX*, du Pt en bleu et du Pd en vert, réalisées sur les catalyseurs 2,5%*m*.PdPt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> imprégnés de façon séquentielle et vieillis 144 h à 750 °C.**

### 4.4.3. Bilan

Au cours du vieillissement hydrothermal, la dispersion métallique est plus stable lorsque le catalyseur a subi la seconde calcination à 650 °C qu'à 450 °C (Figure 104-a). En ce qui concerne l'évolution de la taille des particules métalliques, le catalyseur ayant subi deux calcinations à 450 °C présente la plus forte augmentation de la taille de ses particules (Figure 104-b). Les trois autres présentent des tailles moyennes de particules quasiment similaires et très stables sous atmosphère hydrothermale.

L'étude de l'influence du protocole de préparation des catalyseurs bimétalliques Pt-Pd supportés sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a permis de mettre en évidence la possibilité de stabiliser la phase active à des taux de dispersion métallique élevés, de l'ordre de 50 %, après un vieillissement hydrothermal de 144 h à 750 °C. D'autre part, il a également été possible de moduler la taille des particules et leur composition en fonction du traitement thermique et de la technique d'imprégnation utilisés.

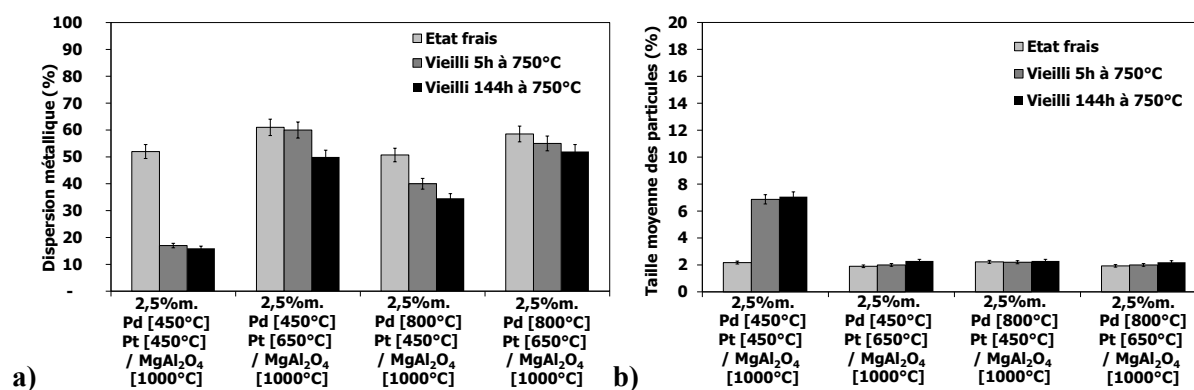


Figure 104 : Evolution a) de la dispersion métallique et b) de la taille moyenne des particules métalliques en fonction de la durée du vieillissement hydrothermal à 750 °C.

## 4.5. Conclusions

La préparation de catalyseurs supportés par imprégnation en voie humide du support mésoporeux  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  permet d'atteindre des dispersions métalliques élevées à l'état frais. Ceci est dû à la nature ionique des précurseurs de la phase active ainsi qu'à la forte réactivité du support qui génèrent divers degrés d'interactions métal-support. Après calcination à 450 °C, la phase active se trouve à l'état oxydé à la fois sous forme de particules monométalliques et bimétalliques en 3D et en 2D, mais également liés à des groupements hydroxyles de surface et en insertion dans les sites vacants de la structure spinelle.

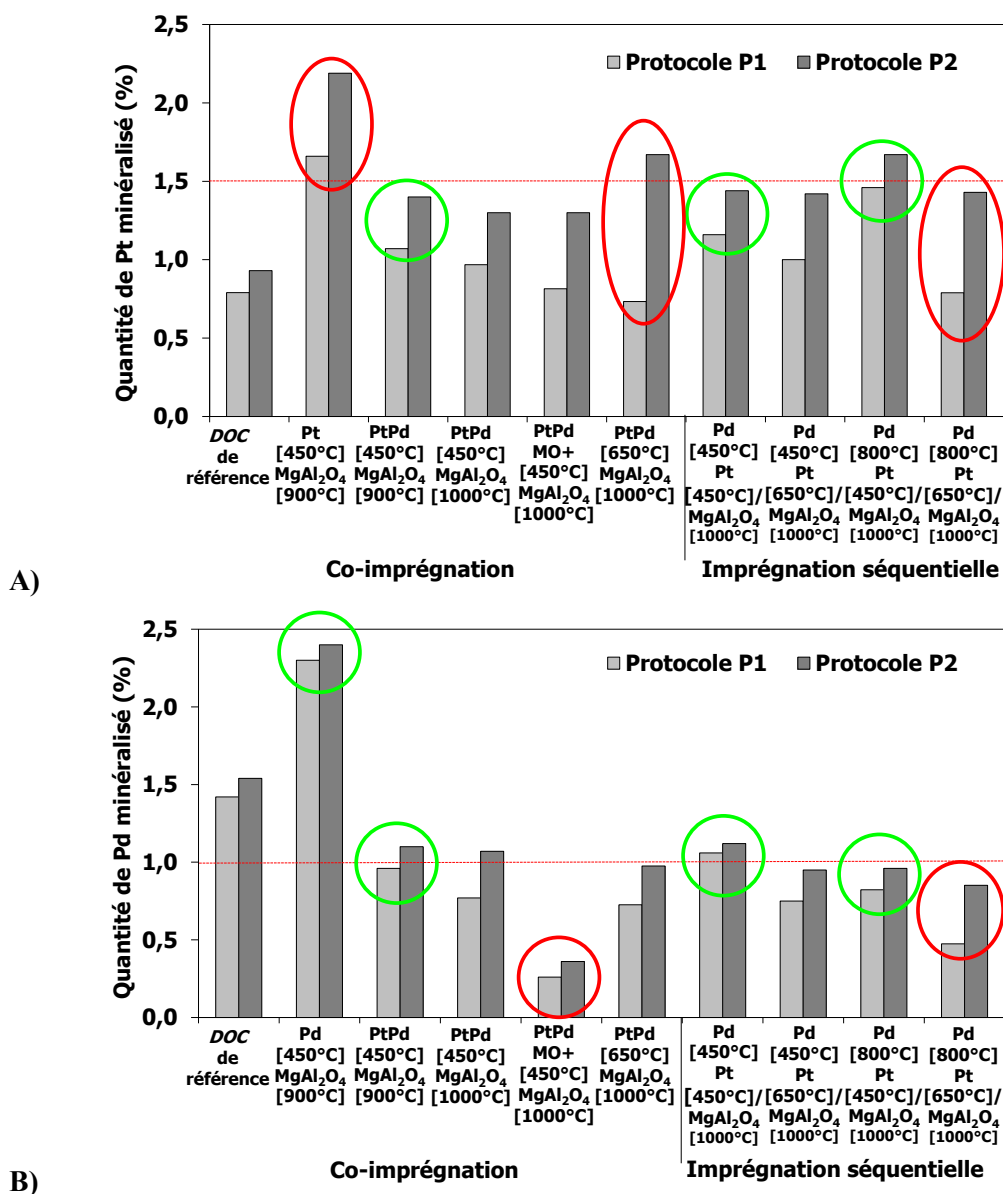
L'étude de catalyseurs monométalliques et bimétalliques supportés sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a permis de mettre en évidence des interactions positives entre les métaux précieux. En effet, l'ajout de palladium à un catalyseur monométallique au platine a pour conséquence la formation de particules bimétalliques

Pt<sup>0</sup>-PdO de type *core-shell* par migration des particules de Pt et de Pd isolées et par passivation des particules bimétalliques formées initialement, également observables sur le *DOC* 100 000 km. Ces dernières présentent une meilleure stabilité sous atmosphère hydrothermale à 750 °C que celles de catalyseurs monométalliques au Pt et au Pd.

Par ailleurs, les propriétés acido-basiques du support catalytique jouent un rôle clé sur le degré d'oxydation de la phase active. Le support électrophobe MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> maintient la phase active à l'état oxydé contrairement au support alumineux, à électronégativité élevée, sur lequel les particules métalliques se présentent sous la forme d'alliages bimétalliques et non sous forme de particules de type *core-shell*. Enfin, la forte réactivité des nano-cristallites du support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> peut également conduire à l'encapsulation de la phase active, tant à l'état frais qu'au cours de vieillissements hydrothermaux.

L'augmentation de la température de calcination du support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a permis, via une déshydroxylation et une cristallisation plus importantes, d'éliminer les espèces oxydées les plus instables (PtO<sub>x</sub>-OH et PdO-OH), et de réduire le nombre d'atomes insérés dans les sites vacants de la structure spinelle, sans nuire à la stabilité hydrothermale du support. De plus, les interactions métal-support générées lors d'une calcination à 450 °C après imprégnation sont suffisamment fortes pour atteindre une dispersion métallique supérieure à celles du *DOC* de référence et du catalyseur supporté sur l'alumine gamma commerciale, après vieillissement hydrothermal. Après une calcination à 650 °C, la taille moyenne des particules métalliques s'approche de celle du *DOC* de référence du fait d'une importante coalescence, bien que la proportion en Pt inaccessible ait doublé (Figure 105-A). La proportion de palladium non minéralisable selon le protocole P1 (eau régale) reste relativement faible, indépendamment du protocole d'imprégnation et de la température de calcination (Figure 105-B). Ce n'est qu'à partir de 144 h de vieillissement que la taille moyenne des particules de la phase active du catalyseur 2,5%<sub>m</sub>.PtPd(3:2)[450°C]/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1000°C] atteint une taille équivalente à celles d'un *DOC* de référence vieilli seulement 5 h.





**Figure 105 : Teneurs massiques minéralisées A) en Pt et B) en Pd, selon les protocoles de minéralisation P1 et P2 utilisés sur des catalyseurs co-imprégnés et imprégnés de façon séquentielle.**

Il s'avère que c'est la technique d'imprégnation séquentielle qui permet d'atteindre les dispersions métalliques les plus élevées après un vieillissement hydrothermal de 144 h (Figure 106). Elles sont d'environ 50 % dans le cas où la seconde calcination est réalisée à 650 °C. Néanmoins, cette importante stabilité est obtenue au détriment de l'accessibilité de la phase active qui se trouve en grande partie en solution solide ou encapsulée. De plus, lorsque la première calcination après imprégnation du Pd est réalisée à 800 °C, les particules métalliques ne présentent plus aucune interaction entre elles. Cela revient alors à mélanger des catalyseurs monométalliques. A l'inverse, lorsque la première calcination est effectuée à 450 °C, les particules de la phase active peuvent se présenter sous la forme de *clusters core-shell*  $\text{Pt}^0\text{-PdO}$ .

A ce stade de l'étude, le meilleur compromis en termes de stabilité hydrothermale et de proportion de *PGM* accessible semble être les catalyseurs imprégnés de façon séquentielle et dont la première calcination a été réalisée à 450 °C. Cependant, il n'est pas encore possible de statuer sur l'influence de la taille et du degré d'oxydation des particules de la phase active sur les performances catalytiques de ces catalyseurs. L'ensemble des phases catalytiques étudiées dans ce chapitre ont été *washcoatées* sur des substrats monolithiques afin d'évaluer les performances catalytiques et de valider la technique de préparation optimale.

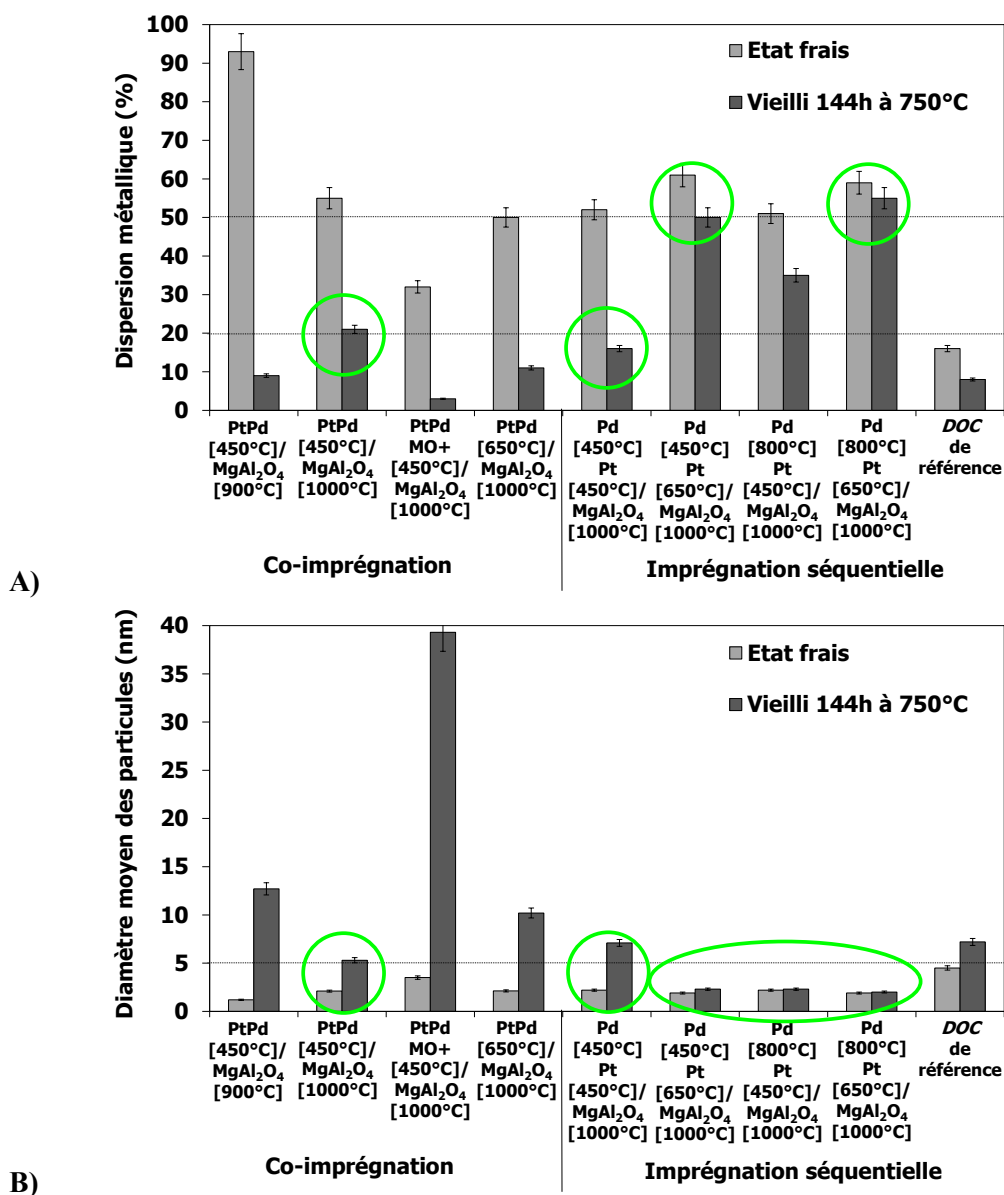


Figure 106 : Evolution A) de la dispersion métallique et B) du diamètre moyen des particules de catalyseurs co-imprégnés et imprégnés de façon séquentielle.



## 5. EVALUATION DES PERFORMANCES CATALYTIQUES DE MONOLITHES *WASHCOATES*

### 5.1. Elaboration d'un *DOC*

L'élaboration de catalyseurs supportés par les imprégnateurs est généralement réalisée en deux temps : premièrement, la formulation et la préparation d'un *washcoat* et deuxièmement, l'enduction automatisée de pains catalytiques, suivie des étapes de séchage et de calcination [237, 264, 265]. La qualité du *washcoat* dépend des propriétés du support (nature et taille des particules) et de celles du solvant (nature et concentration), mais aussi surtout du taux de charge de la phase catalytique [266-268]. L'état de surface, l'homogénéité et la cohésion du dépôt catalytique sont directement dépendants des conditions de séchage et de calcination [269].

L'objectif principal est de réaliser l'enduction de substrats monolithiques de façon reproductible indépendamment de la formulation ou du procédé d'enduction afin d'évaluer les performances catalytiques des *washcoats*. Contrairement aux imprégnateurs qui développent des formulations aqueuses à partir des précurseurs de la phase active et du support catalytique [270, 271], les phases catalytiques développées ont ici été mises en suspension dans un solvant organique afin de faciliter les étapes d'enduction et de séchage qui n'ont pas été automatisées.

#### 5.1.1. Enduction d'un substrat monolithique

La phase catalytique pulvérulente synthétisée selon le protocole décrit dans le § 4.1.2 (p.115) est mise en suspension organique afin de préparer un *washcoat* dont la formulation est décrite dans le Tableau 44. Cette dernière a été développée au laboratoire SPCTS pour les procédés de coulage en bande [272].

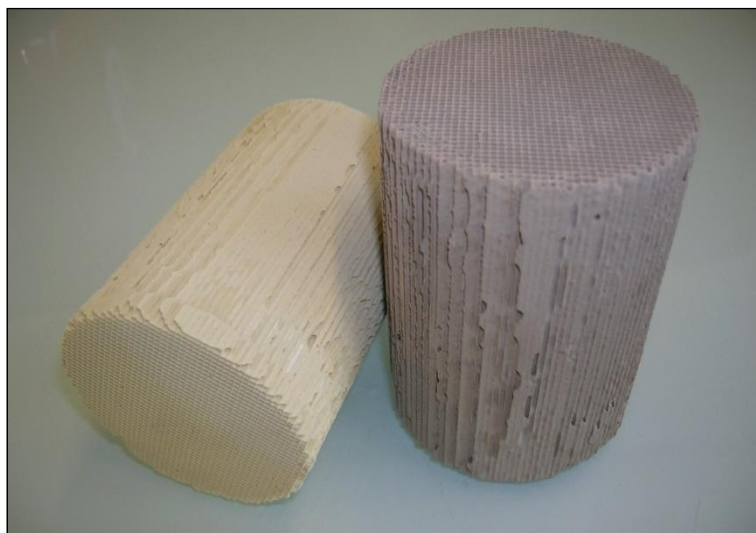
**Tableau 44 : Formulation des *washcoats* utilisés pour l'enduction de substrats monolithiques.**

Composant	Nom commercial	Composition / Formule chimique	Fournisseur	Quantité
<b>Phase catalytique</b>	-	x% <sub>m</sub> .PtPd(3:2)/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	8 à 16 % vol.
<b>Dispersant</b>	Beycostat® CP213	Mono et poly ester phosphorique	CECA, Groupe Arkema, France	2 % m.*
<b>Liant</b>	Degalan® LP 51/03	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	Evonik Industries AG, Allemagne	4 % m.*
<b>Solvant</b>	Butanone / Ethanol	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O (60 % vol.) / C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (40 % vol.)	Alpha Aesar, Groupe Johnson Matthey, Royaume-Uni	84 à 92 % vol.

\* %<sub>m</sub> par rapport à la masse de phase catalytique en suspension

La première étape consiste à mélanger la poudre catalytique avec le dispersant et le solvant dans une jarre en alumine contenant  $\frac{1}{4}$  en volume de billes en alumine de diamètres compris entre 5 et 10 mm. L'homogénéisation du mélange est réalisée à l'aide d'un broyeur planétaire réglé à 220 rpm pendant 1 h. Dans un second temps, le liant est ajouté à la suspension à hauteur de 4 %m. par rapport à la masse de poudre catalytique. La suspension est à nouveau homogénéisée pendant 12 h à 150 rpm. Elle est ensuite stockée dans des flacons étanches et placée sur un mélangeur à rouleaux pour prévenir la sédimentation.

Des échantillons, de dimensions  $\varnothing/H = 58/70$  mm, sont carottés dans des pains monolithiques en cordiérite à architecture en nid d'abeilles (N.G.K. Ceramics Europe SA, Belgique, Figure 107). Ces carottes de substrat monolithique sont étuvées à 100 °C avant d'être pesées. Leur enduction est réalisée par semi-immersion dans le *washcoat* à température ambiante pendant 10 secondes de chaque côté. Ensuite, le surplus de suspension est évacué des canaux par agitation manuelle, voire à l'aide d'un jet d'air comprimé. Puis, le monolithe ainsi *waschoaté* est séché à température ambiante sous hotte aspirante pendant 30 min. Les étapes d'immersion, d'évacuation du surplus et de séchage sont répétées autant de fois qu'il est nécessaire afin de déposer la quantité de *washcoat* désirée et donc d'atteindre la charge globale en *PGM* souhaitée. Enfin, la carotte est calcinée sous air à 450 °C pendant 4 h avec des rampes de montée et descente en température de 1 °C.min<sup>-1</sup> afin d'éliminer les composés organiques tout en augmentant la cohésion du *washcoat*.



**Figure 107 : Photo de carottes, *non washcoatée* à gauche et *washcoatée* à droite.**

### **5.1.2. Validation de la technique d'enduction**

Lors d'une étude préliminaire, des analyses *ICP-OES* ont été réalisées sur des échantillons prélevés en trois points (haut, milieu, bas) au cœur d'une carotte *washcoatée* afin de déterminer si les teneurs en métaux précieux étaient homogènes sur toute la hauteur de la carotte. Il est à noter que pour cette étude en particulier, une suspension de *washcoat* contenant 8 %vol. de phase catalytique chargée

théoriquement à 4 %m. en *PGM*, (avec un ratio massique Pt:Pd de 1:1) a été utilisée. Les résultats obtenus, présentés dans le Tableau 45, indiquent que les teneurs en *PGM* sont homogènes sur toute la hauteur du substrat monolithique avec un ratio massique Pt:Pd de 1:1, et que ce monolithe *washcoaté* est chargé à 0,89 %m. en *PGM* en moyenne.

**Tableau 45 : Résultats des analyses ICP-OES réalisées sur la hauteur d'une carotte *washcoatée*.**

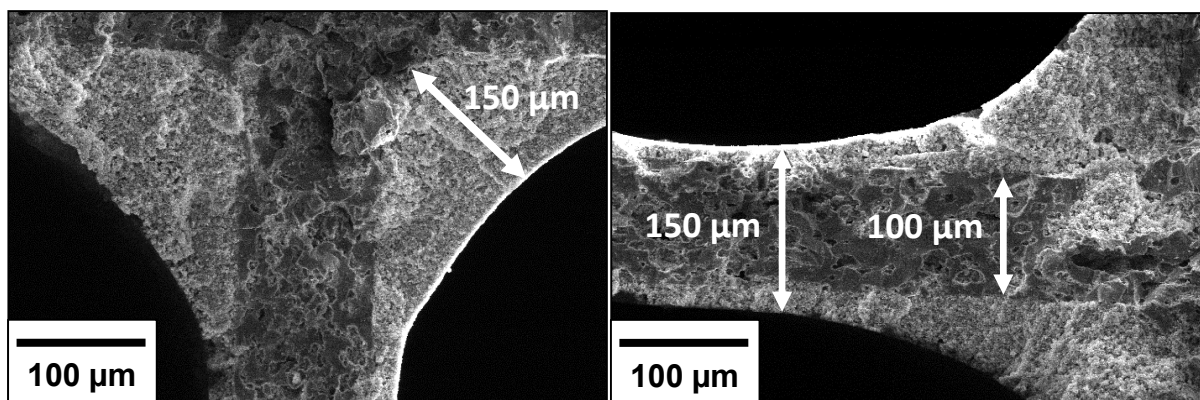
Prélèvement au cœur d'un substrat monolithique <i>washcoaté</i>	Analyses ICP-OES					
	%m. Pt	Ecart-type	%m. Pd	Ecart-type	Total <i>PGM</i> (%m.)	Ratio massique Pt-Pd
Haut	0,43	0,01	0,43	0,01	0,86	0,99
Milieu	0,43	0,02	0,44	0,02	0,87	0,98
Bas	0,47	0,01	0,48	0,01	0,95	0,99

Le calcul de la quantité de métaux précieux par unité de volume contenue dans cette carotte indique qu'il existe une bonne corrélation entre la teneur théorique visée de  $90 \text{ g.ft}^{-3}$  en *PGM* et celle mesurée par ICP-OES, de  $93,6 \text{ g.ft}^{-3}$  (Tableau 46). En revanche, la teneur en *PGM* contenue dans le monolithe *washcoaté* par l'imprégnateur présente un écart de presque 10 % avec la teneur théorique annoncée. Les analyses ICP-OES ont permis de calculer les ratios massiques de métaux précieux dans les *washcoats*, soit 2,5 et 4,4 %m. pour le *DOC* de référence et le monolithe *washcoaté* au SPCTS, respectivement.

**Tableau 46 : Comparaison des teneurs massiques théoriques et réelles en *PGM* du *DOC* de référence et d'une carotte *washcoatée* au SPCTS.**

Echantillons chargés théoriquement à $90 \text{ g.ft}^{-3}$ en <i>PGM</i>	Volume du substrat ( $\text{ft}^3$ )	Masse du substrat (g)	Masse du substrat <i>washcoaté</i> (g)	Ratio m. <i>washcoat</i> / substrat	Pt (%m.)	Pd (%m.)	Ratio m. Pt/Pd	Masse de <i>PGM</i> (%m.)	Masse de <i>PGM</i> (g)	Teneur en <i>PGM</i> ( $\text{g.ft}^{-3}$ )	Ratio m. réel <i>PGM</i> / <i>washcoat</i>
<i>DOC</i> de référence	0,011	91,00	134	32,1	0,47	0,31	1,5	0,8	1,1	98,2	2,5
4% <i>m.</i> PtPd(1:1)/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,007	57,91	72,29	19,9	0,43	0,44	1,0	0,9	0,6	93,6	4,4

Plusieurs carottes enduites ont également été observées au MEB afin de mesurer l'épaisseur de *washcoat* déposée. Lorsque la phase catalytique est chargée théoriquement à 2,5 %m. en *PGM* avec un ratio massique Pt:Pd de 3:2, l'épaisseur du dépôt peut atteindre 150  $\mu\text{m}$  dans les coins des canaux et varie d'environ 20 à 25  $\mu\text{m}$  sur leurs parois, (Figure 108). Rappelons ici que pour le *DOC* de référence, l'épaisseur de *washcoat* est également de 150  $\mu\text{m}$  dans les coins des canaux mais varie de 25 à 50  $\mu\text{m}$  sur leurs parois (cf. Figure 27 du § 2.4.1, p.65).



**Figure 108 : Images MEB d'une carotte *washcoatée* au laboratoire SPCTS avec une phase catalytique 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.**

Les analyses chimiques et les observations au MEB confirment que les étapes de mise en suspension et d'enduction des poudres catalytiques développées au SPCTS permettent d'atteindre des résultats reproductibles en termes de quantité et d'homogénéité du *washcoat* déposé sur les carottes.

### 5.1.3. Reproductibilité des mesures des performances catalytiques

Les *washcoats* étant uniformes sur les substrats monolithiques, il s'agit maintenant de vérifier si les réactions catalytiques se produisent de façon homogène et reproductible au sein de la totalité d'une carotte. Des tests de *light-off* (*LO*) ont donc été réalisés suivant les deux sens d'orientation d'une carotte *washcoatée* avec le catalyseur 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et chargée à 30 g.ft<sup>-3</sup> en PGM. Aucune perte de masse significative n'a été mesurée après les tests catalytiques, indiquant que le *washcoat* présente une adhésion correcte au substrat.

Les Figure 109-a et 110-c présentent les courbes de conversion du CO et des HC dont les profils sont identiques suivant les deux orientations, confirmant la très bonne homogénéité du *washcoat* déposé, en accord avec les analyses *ICP-OES*. En revanche, la conversion des NO<sub>x</sub> est plus variable entre les deux sens d'orientation du monolithe *washcoaté* (Figure 109-e). De plus, les courbes de *LO* oscillent entre des phases de réduction (conversion positive) et de stockage (conversion négative). Il est intéressant de constater que le démarrage de l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> (Figure 109-g) coïncide avec le maximum de conversion des NO<sub>x</sub> (Figure 109-e), la *T*<sub>50</sub>HC (Figure 109-c), et la *T*<sub>50</sub>CO (Figure 109-a). De même, le taux de conversion maximal atteint en oxydation de NO en NO<sub>2</sub> (Figure 109-g) coïncide avec le démarrage du stockage des NO<sub>x</sub> (Figure 109-e).

Par ailleurs, six rampes thermiques de 80 à 450 °C, correspondant à six tests de *LO*, ont été réalisées successivement sur cette même carotte, après régénération pulsée sous HC en milieu riche, afin d'évaluer la stabilité du catalyseur en termes de conversion du CO, des HC et des NO<sub>x</sub>. D'après les courbes de *LO* observables sur les Figure 109-b, 110-d, 110-f et 110-h, le catalyseur est totalement

stable dès la deuxième rampe thermique pour la conversion du CO, des HC et des NOx et dès la première rampe pour celle de l'oxydation NO.

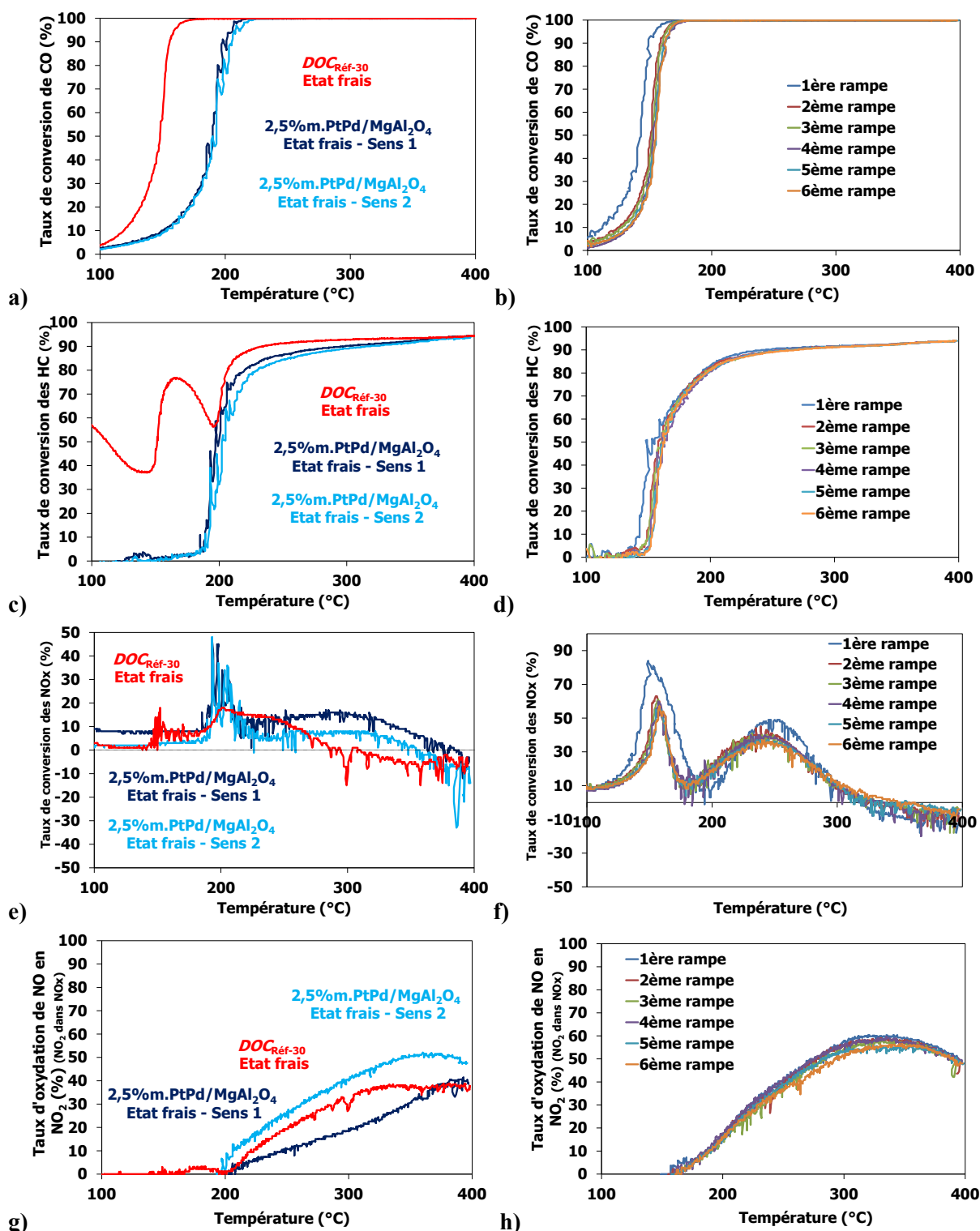


Figure 109 : Résultats de tests de *light-off* et des 6 rampes thermiques successives, en termes de conversion a) et b) du CO ; c) et d) des HC ; e) et f) de conversion des NOx (en N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NO<sub>2</sub>) ; g) et h) d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> (NO<sub>2</sub> dans NOx), réalisés selon les deux sens d'orientation d'une carotte *washcoatée*.



Par la suite, les monolithes *washcoatés* seront testés suivant un seul sens sur le BGS. De plus, même si les résultats des tests de *LO* n'évoluent plus dès la seconde rampe thermique pour la conversion du CO et des HC, nous nous baserons sur ceux de la troisième afin de nous assurer de leur stabilité et de leur reproductibilité.

## 5.2. Influence des paramètres intrinsèques aux catalyseurs sur leurs performances catalytiques

L'ensemble des résultats des tests de *light-off* réalisés sur les carottes *washcoatées* au SPCTS est compilé dans des tableaux indiquant les températures correspondant à 50 et 80 % de conversion du CO et des HC pour les états frais, stabilisé (2h-650°C) et vieilli (5h-750°C), notées  $T_{50\text{CO}}$  et  $T_{80\text{HC}}$ , respectivement. Un code couleur a été utilisé afin de faciliter la lecture de ces tableaux. Les cases colorées en jaune correspondent aux températures de *LO* du *DOC* de référence, noté  $\text{DOC}_{\text{Réf}}$ . Les valeurs des autres cases, correspondant aux températures de *LO* des différents *DOC* préparés et *washcoatés* au SPCTS, sont comparées à celles du  $\text{DOC}_{\text{Réf}}$  pouvant être chargé à 30, 50 ou 90  $\text{g.ft}^{-3}$  en *PGM* et alors noté  $\text{DOC}_{\text{Réf-30}}$ ,  $\text{DOC}_{\text{Réf-50}}$  ou  $\text{DOC}_{\text{Réf-90}}$ , respectivement. S'il existe moins de 5 °C d'écart, correspondant à l'incertitude de mesure sur BGS, les cases sont colorées en vert et dans le cas contraire, en orange.

### 5.2.1. Influence de la nature du métal précieux

Quatre *DOC* ont été élaborés à partir des phases catalytiques suivantes : monométallique au Pt (2,5%Pt[450°C]/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[900°C]), monométallique au Pd (2,5%Pd[450°C]/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[900°C]), bimétallique Pt-Pd (2,5%PtPd(3:2)[450°C]/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[900°C]) et à base de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[900°C] seul. Leurs performances catalytiques ont été comparées à celle de *DOC* de référence (Tableau 47).

**Tableau 47 : Résultats des tests de *light-off* de la conversion du CO et des HC.**

DOC contenant 30% m. de zéolithe	Teneur en PGM ( $\text{g.ft}^{-3}$ )	$T_{50\text{CO}}$ (°C)			$T_{80\text{HC}}$ (°C)		
		Frais	Stabilisé	Vieilli	Frais	Stabilisé	Vieilli
DOC de référence	90	123	151	159	200	199	214
2,5% m. PtPd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [900°C]	90	141	184	197	205	200	213
2,5% m. Pt [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [900°C]	90	157	184	203	396	397	397
DOC de référence	50	145	171	169	210	210	220
2,5% m. PtPd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [900°C]	50	159	178	203	238	253	267
2,5% m. Pd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [900°C]	50	247	272	254	397	396	418
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [900°C]	0	332	396	447	397	396	447

Les résultats des tests de *LO* présentés dans le Tableau 47 indiquent qu'aucun des *DOC* à base de phase catalytique monométallique au Pt et au Pd n'atteint les mêmes performances catalytiques que les  $DOC_{Réf-90}$  et  $DOC_{Réf-50}$ , respectivement. Seul, le *DOC* préparé à base d'un catalyseur bimétallique Pt-Pd chargé à  $90\text{ g.ft}^{-3}$  présente des températures de conversion du CO et des HC s'approchant de celles du  $DOC_{Réf}$  à l'état frais. Par ailleurs, les tests de *LO* réalisés sur un monolithe enduit avec un *washcoat* ne contenant que le support méso-poreux  $MgAl_2O_4$  montrent que ce dernier ne participe *à priori* à aucune des conversions de polluants gazeux.

Les évolutions des allures des courbes de conversion du CO, des HC et des NOx en fonction des conditions de traitement hydrothermal pour les *DOC* chargés à  $90\text{ g.ft}^{-3}$  en *PGM* sont représentées sur la Figure 110. Après vieillissement hydrothermal, les catalyseurs bimétallique et monométallique au Pt présentent des taux de conversion du CO, des HC et des NOx inférieurs à ceux du  $DOC_{Réf-90}$ . Le catalyseur bimétallique présente des taux de conversion du CO proches de ceux du monométallique au Pt, des taux de conversion des HC supérieurs et des taux de conversion des NOx très supérieurs, et cela pour l'ensemble des états. L'ajout de palladium favorise l'oxydation des HC et des NOx en comparaison avec le platine seul. Cela peut s'expliquer en partie par la présence de particules bimétalliques  $Pt^0$ -PdO de type cœur-coquille, dans lesquelles les métaux se trouvent dans leur degré d'oxydation optimal en termes de conversion des HC et des NOx.

Il est intéressant de constater des variations brutales, repérées par des cercles rouges, sur les courbes de *LO* du *DOC* à base de Pt à l'état frais. Elles se situent entre 130 et 155 °C pour le CO, entre 155 et 185 °C pour les HC, et entre 130 et 180 °C pour les NOx. Dans ces gammes de températures, les oxydes de Pt sont les espèces les plus mobiles si l'on se réfère aux températures de Tamman,  $T_{Tamman} PtO_2 = 89\text{ °C}$  et  $T_{Tamman} PtO = 139\text{ °C}$  (cf. Tableau 15 du § 1.2.3.a, p.32). Il semblerait que leur mobilité sous l'effet de la température ait un impact sur la conversion du CO d'abord, puis sur celle des HC dès qu'ils sont relargués par la zéolithe. Ce phénomène n'est plus observable après vieillissement hydrothermal car les oxydes de Pt ont été réduits.

A l'état frais, le premier pic conversion des NOx atteint son maximum lorsque les taux de conversion du CO et des HC atteignent 50 %, hormis pour le catalyseur monométallique au Pt. Ce dernier présente des taux de conversion des NOx et d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> très faibles. La réduction des NOx est favorisée par la présence de réducteurs tels que le CO et les HC et diminue lorsque ceux-ci sont totalement convertis [99, 101]. De même, l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> ne démarre que lorsque le CO et les HC sont quasiment totalement convertis car il y a alors plus de sites actifs disponibles. A l'état vieilli, le catalyseur bimétallique présente un taux d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> supérieur à l'état frais, et très supérieur à celui du  $DOC_{Réf-90}$  et du catalyseur monométallique au Pt vieillis. Sur ces derniers, la conversion des NOx après vieillissement hydrothermal correspond alors uniquement à de l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>, il n'y a plus de réduction préalable des NOx par le CO et les HC.

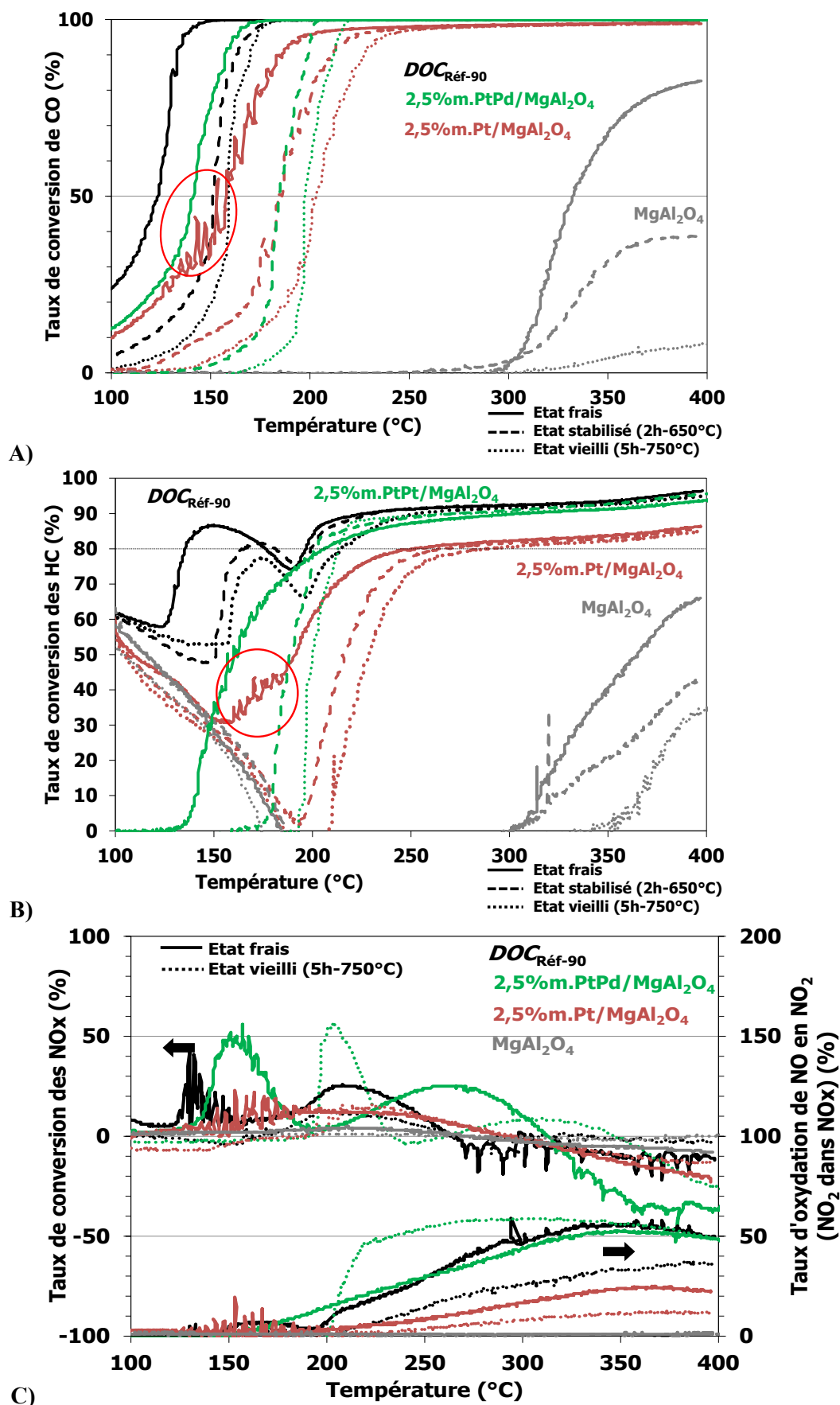
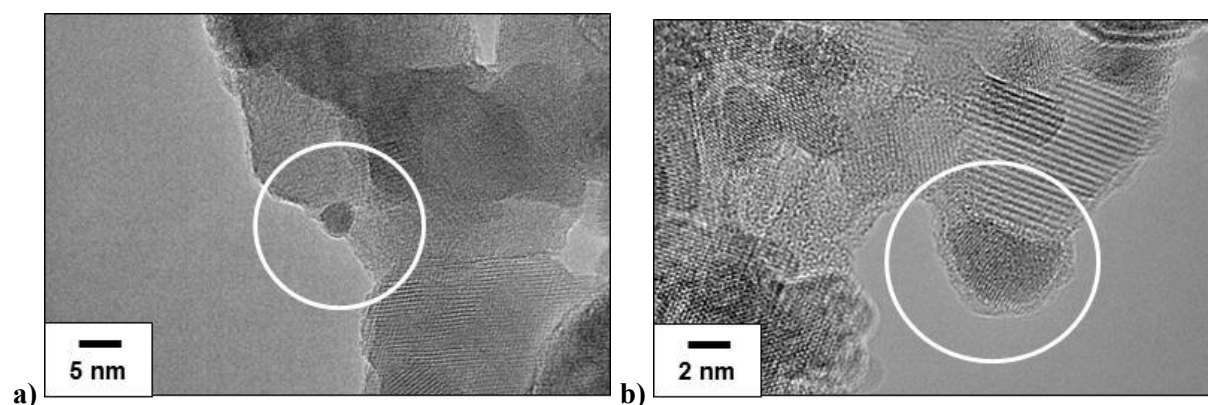


Figure 110 : Courbes de *light-off* de la conversion A) du CO, B) des HC et C) des NOx (mélange de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NO<sub>2</sub>) et de l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>, de DOC chargés à 90 g.ft<sup>-3</sup> en PGM.

Les courbes de conversion du CO et des HC du *DOC* préparé à partir d'un catalyseur monométallique au Pd sont décalées vers les hautes températures et plus affaissées que celles du *DOC*<sub>Réf-50</sub> (Figure 112). En revanche, elles ne présentent aucune variation brutale contrairement à celles du *DOC washcoaté* avec un catalyseur monométallique au Pt, indiquant que les oxydes de Pd sont plus stables que ceux de Pt sur le support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Les différents régimes de conversion des gaz d'échappement sont très facilement distinguables sur les courbes de conversion du CO du catalyseur monométallique au Pd. Le régime cinétique correspond à une pente de conversion très faible jusqu'à 20 %, suivie de la diffusion des gaz dans la microstructure qui semble plus efficace en termes de conversion du CO, alors que le troisième régime lié aux transferts de masse et de chaleur est plus favorable à la conversion des HC saturés [273]. Sur le catalyseur monométallique au Pd, la conversion des  $\text{NO}_x$  est quasiment inexistante, de même que l'oxydation de NO en  $\text{NO}_2$ . Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer l'inefficacité de PdO dans l'oxydation de NO. La première est que la teneur en Pd n'est pas suffisante pour assurer l'oxydation de NO qui croît avec la teneur en *PGM*, et plus particulièrement avec le Pt [274]. La seconde est que les particules de PdO, mis en évidence sur le profil *TPR* de la Figure 72 du § 4.1.3 (p.116), ne sont pas de taille suffisamment importante pour l'oxydation de NO dont la cinétique augmente avec la taille des *clusters* de PdO [105]. Par ailleurs, des observations au *HRTEM* des *DOC* testés sur BGS ont permis de mettre en évidence la présence de particules de Pd fortement ancrées entre des cristallites de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (Figure 111-a) mais également encapsulées par le support (Figure 111-b). Les interactions générées entre le palladium et le support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sont donc trop fortes, rendant les particules de la phase active inaccessibles d'où des courbes de *LO* plus proches de celles du support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  seul que de celles du *DOC*<sub>Réf-50</sub>.



**Figure 111 : Images *HRTEM* de particules de Pd a) ancrée et b) encapsulée.**

Le *DOC* préparé à partir d'un catalyseur bimétallique 2,5% $\text{m.PtPd}(3:2)[450^\circ\text{C}]/\text{MgAl}_2\text{O}_4[900^\circ\text{C}]$  chargé à  $90 \text{ g.ft}^{-3}$  en *PGM* présente donc des meilleures performances catalytiques en termes d'oxydation du CO, des HC et de  $\text{NO}_x$ , que les catalyseurs monométalliques au Pt et au Pd, ainsi qu'une meilleure stabilité hydrothermale de sa phase active.

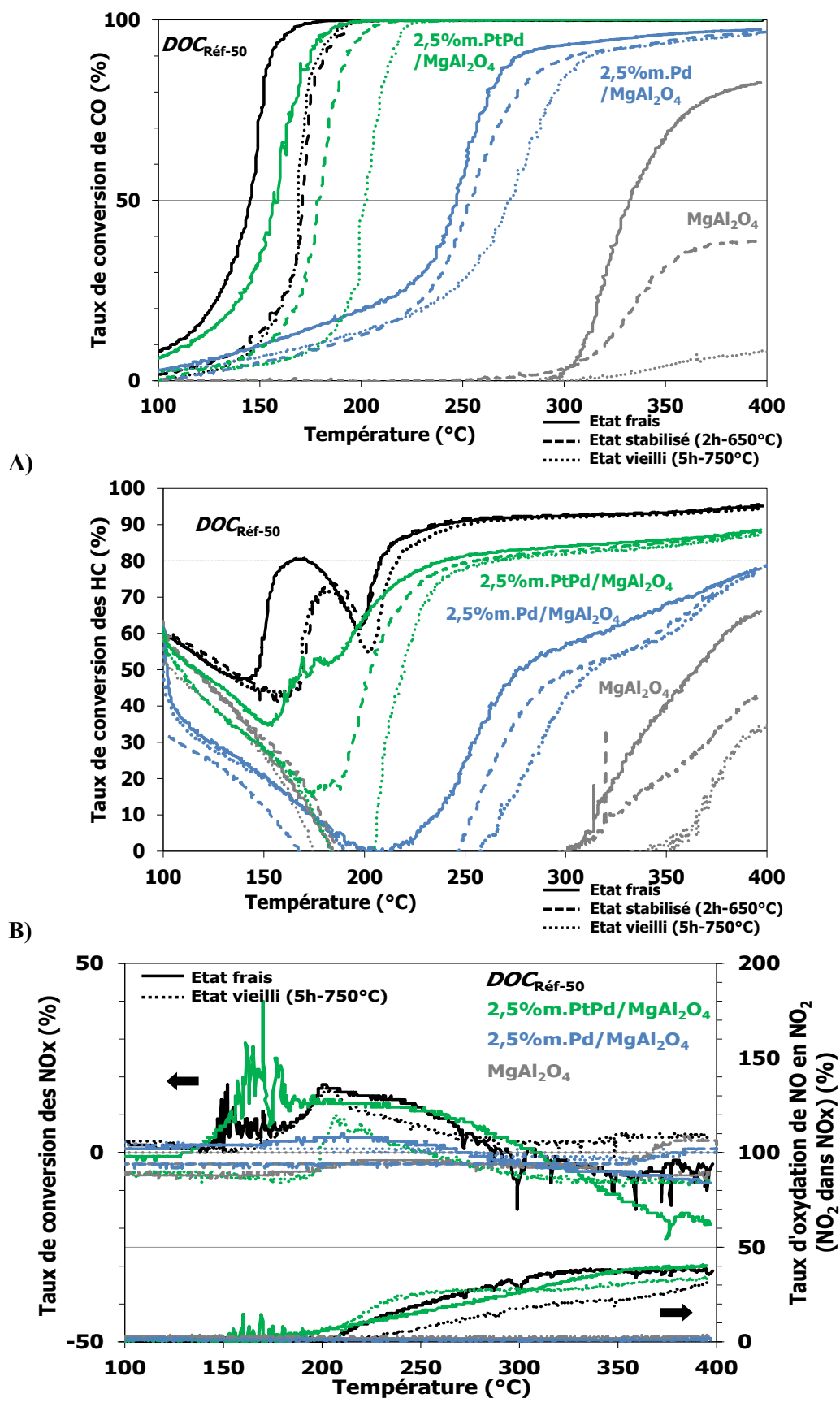


Figure 112 : Courbes de *light-off* de la conversion A) du CO, B) des HC et C) des NO<sub>x</sub> (mélange de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NO<sub>2</sub>) et de l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>, de *DOC* chargés à 90 g.ft<sup>-3</sup> en *PGM*.

### 5.2.2. Influence de la nature du support

L'influence de la nature du support a été étudiée en comparant le support méso-poreux  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  avec une alumine gamma dopée au lanthane (Puralox Th 200 110 L4, SASOL, Afrique du Sud), en présence et en l'absence de zéolithe de référence ZSM-5 (30:1 Ammonium, Alfa-Aesar, Allemagne). Quatre carottes, *washcoatées* avec ces supports et chargées à  $90 \text{ g.ft}^{-3}$  en PGM avec un ratio massique Pt:Pd de 3:2, ont subi des tests de LO pour être comparées au  $\text{DOC}_{\text{Réf.90}}$ .

Les  $T_{50\text{CO}}$  de ces quatre DOC, compilées dans le Tableau 48, sont supérieures à celles du  $\text{DOC}_{\text{Réf.90}}$  pour tous les états. Cependant, les  $T_{50\text{CO}}$  des DOC à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  à l'état frais sont inférieures à celles des DOC à base de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ . En revanche, après vieillissement hydrothermal, ces dernières sont inférieures à celles des DOC à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  avec et sans zéolithe. La présence de zéolithe ne semble pas impacter leurs performances catalytiques à l'état frais, mais davantage après vieillissement hydrothermal. Ceci s'explique par le fait que les oxydes de Pt se sont décomposés au cours de la stabilisation à  $650^\circ\text{C}$ , puis les particules de Pt à l'état métallique ont commencé à coalescer lors du vieillissement à  $750^\circ\text{C}$ . La zéolithe, de par son électronégativité élevée, a eu pour conséquence de limiter l'oxydation des particules de Pt et donc de favoriser leur coalescence [147]. C'est pourquoi les DOC contenant de la zéolithe présentent les particules métalliques les plus grosses. De plus, la présence de zéolithe a permis d'augmenter le nombre de sites actifs pour l'oxydation du CO et des HC, car  $\text{Pt}^0$  présente plus de sites d'adsorption que  $\text{PtO}_x$ .

Seules les  $T_{80\text{HC}}$  des DOC à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  présentent moins de  $5^\circ\text{C}$  d'écart avec celles du  $\text{DOC}_{\text{Réf.90}}$  à tous les états (Tableau 48). Les  $T_{80\text{HC}}$  à l'état vieilli des DOC à base de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  sont proches de celles du  $\text{DOC}_{\text{Réf.90}}$  bien qu'elles présentent à l'état frais des écarts de plus de  $30^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, il n'y a pas de différence majeure en termes de conversion des HC entre les DOC contenant de la zéolithe ou non.

**Tableau 48 : Résultats des tests de *light-off* de la conversion du CO et des HC.**

DOC chargés à $90 \text{ g.ft}^{-3}$ en PGM	Composition	$T_{50\text{CO}} (^\circ\text{C})$			$T_{80\text{HC}} (^\circ\text{C})$		
		Frais	Stabilisé	Vieilli	Frais	Stabilisé	Vieilli
DOC de référence	Avec 30% m. de zéolithe	123	151	159	200	199	214
2,5% m. PtPd (450 °C) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ [900°C]	Avec 30% m. de zéolithe	150	169	167	231	209	218
	Sans zéolithe	153	173	185	233	201	219
2,5% m. PtPd [450°C] / $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [900°C]	Avec 30% m. de zéolithe	139	166	180	198	203	218
	Sans zéolithe	141	184	197	205	200	213

Les évolutions des  $T_{50\text{CO}}$  au cours des traitements hydrothermaux sont présentées sur la Figure 113-A. Seule, l'évolution des  $T_{50\text{CO}}$  du DOC à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  contenant de la zéolithe est similaire à celle du  $\text{DOC}_{\text{Réf.90}}$ . Contrairement à ces deux DOC, celui à base de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ , contenant

également de la zéolithe, présente des  $T_{50CO}$  plus stables entre les états stabilisé et vieilli. Cette évolution peut en partie être expliquée par la présence de lanthane, mais pas seulement puisque le  $DOC_{Réf-90}$  en contient également. Il est possible que la microstructure de leurs supports et leurs phases actives soient à l'origine de cette différence de comportement. En effet, les diamètres moyens atteints après vieillissement par les particules métalliques des  $DOC_{Réf-90}$ , à base de  $MgAl_2O_4$  et à base de  $\gamma-Al_2O_3-La$  sont de 13,9, 16,5 et 11,5 nm, respectivement. D'après les résultats de la Figure 113-A, les  $T_{50CO}$  des  $DOC$  contenant de la zéolithe diminuent lorsque le diamètre moyen des particules augmente. La conversion du CO semble être dépendante de la taille moyenne des particules de la phase active.

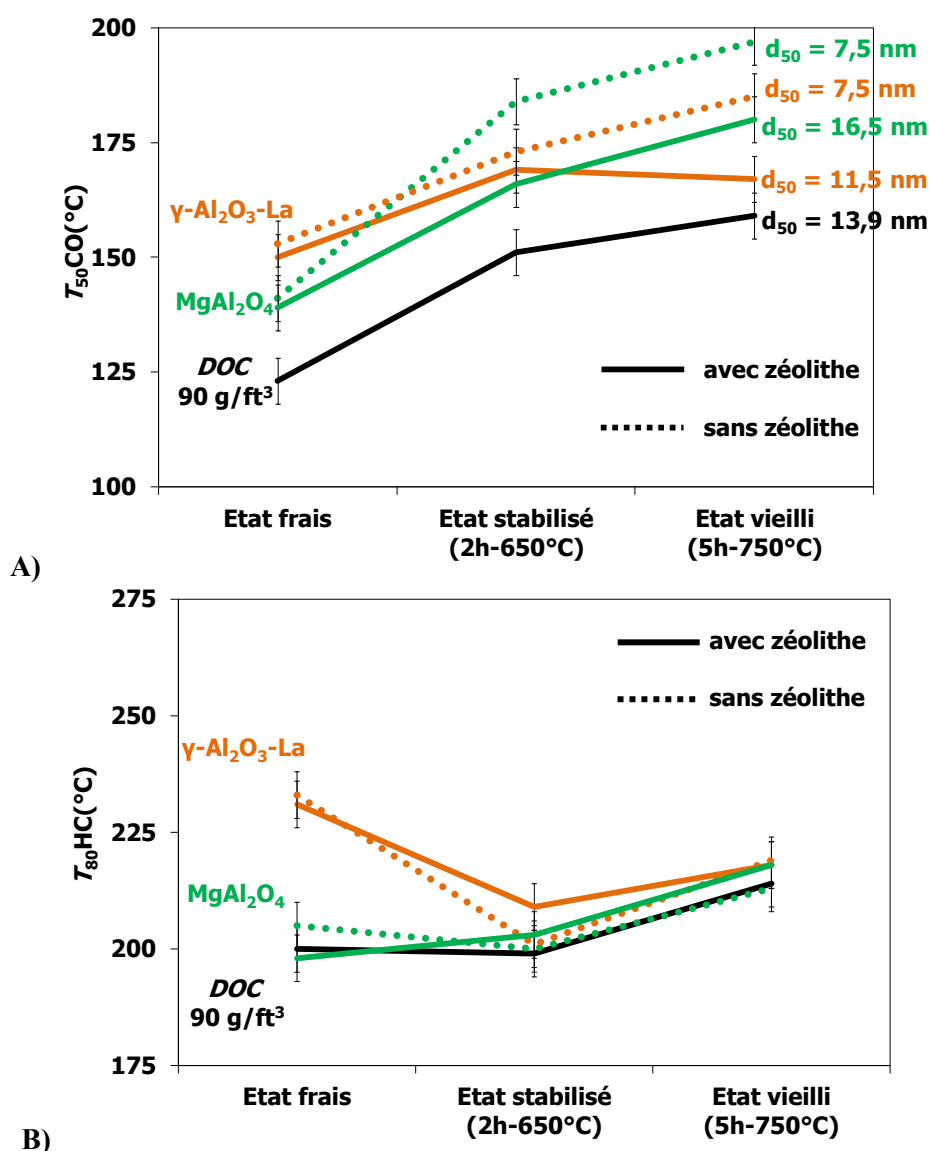
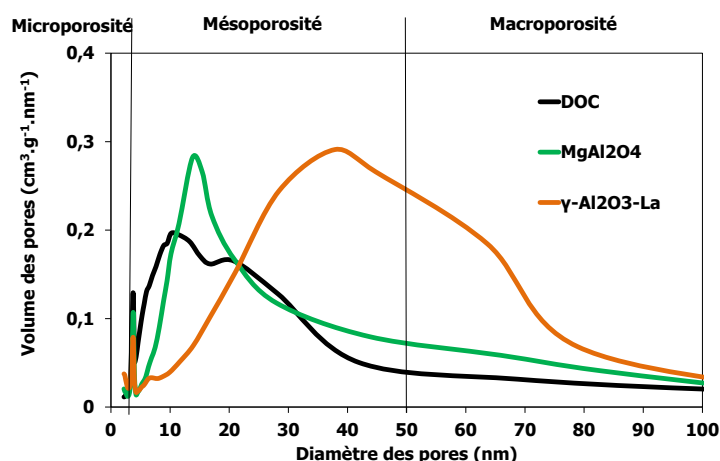


Figure 113 : Evolution A) des  $T_{50CO}$  et B) des  $T_{80HC}$  de  $DOC$  washcoatés à partir de phases catalytiques à base de  $MgAl_2O_4$  ou  $\gamma-Al_2O_3-La$ , avec et sans zéolithe.

Par ailleurs, les évolutions des  $T_{80HC}$  au cours des traitements hydrothermaux des  $DOC$  à base de  $MgAl_2O_4$  sont très proches de celles du  $DOC_{Réf-90}$ , indépendamment de la présence de zéolithe

(Figure 113-B). Les *DOC* à base de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  présentent un comportement similaire à celui du  $\text{DOC}_{\text{Réf-90}}$  seulement entre les états stabilisé et vieilli. La très forte diminution de leurs  $T_{80\text{HC}}$  entre les états frais et stabilisé s'explique par une augmentation de la taille des particules. Au cours de la stabilisation de 2 h à 650 °C, la coalescence des particules bimétalliques Pt-Pd sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est plus importante que celle des oxydes de Pt et de Pd sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  qui subissent une décomposition pour le Pt et une oxydation pour le Pd. Par ailleurs, l'ensemble des *DOC* présente après vieillissement hydrothermal des  $T_{80\text{HC}}$  similaires bien que les diamètres moyens de leurs particules métalliques soient très différents. Cela signifie, d'une part, que la conversion des HC n'est pas directement dépendante de la taille des particules, contrairement à la conversion du CO. D'autre part, la porosité des *DOC* entiers broyés ayant subis les traitements hydrothermaux et les tests de *LO* sur BGS a été mesurée (Figure 114). La distribution en taille des diamètres des pores du support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  est plus proche de celle du support du  $\text{DOC}_{\text{Réf-90}}$ , contrairement à celle du support  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  dont le diamètre moyen des pores est trois fois plus large. Les microstructures des supports de ces *DOC* peuvent en partie expliquer les écarts entre leurs températures de *LO* du fait des différents transferts de masse ainsi générés.

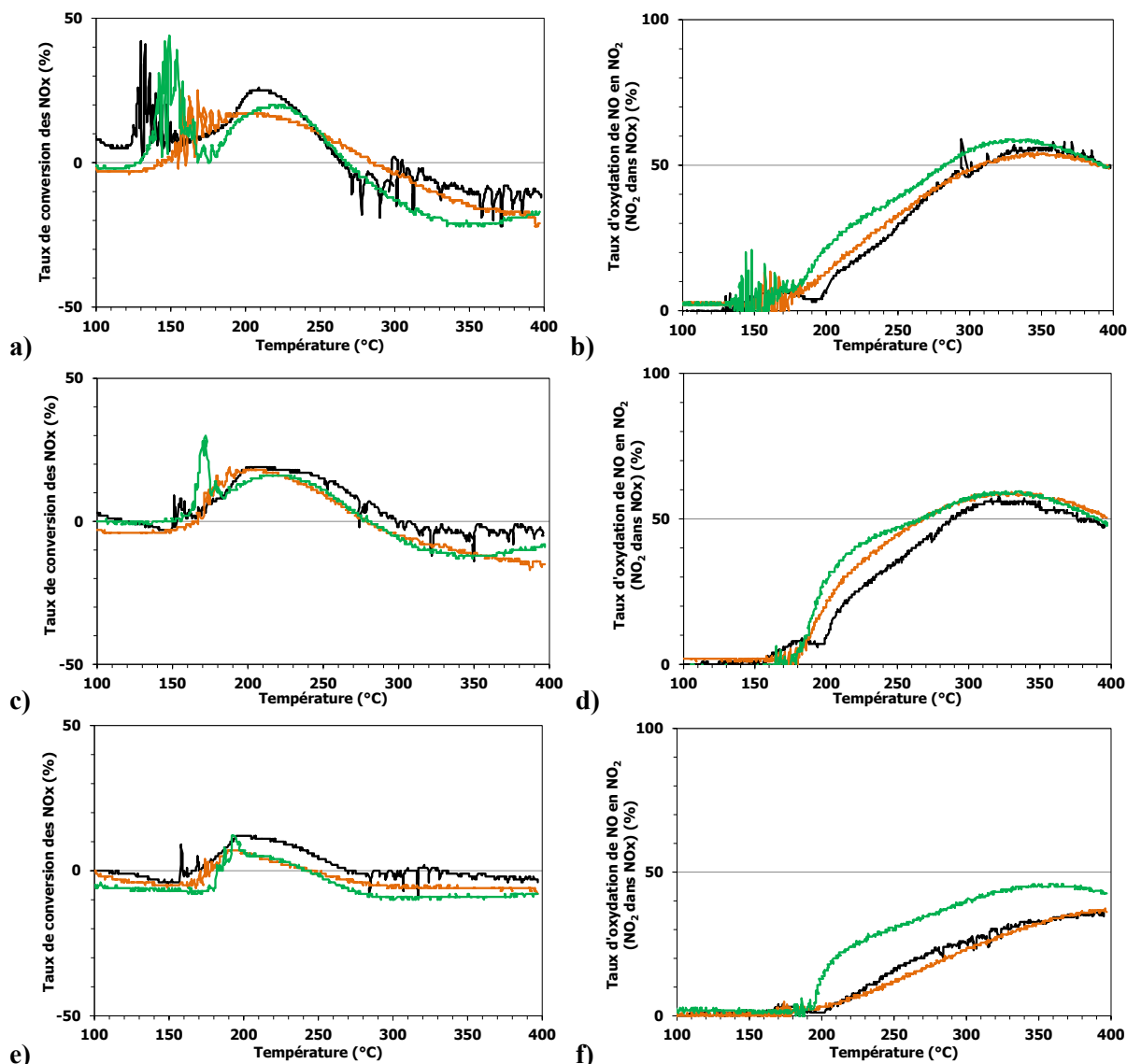


**Figure 114 : Porosité de *DOC* entiers broyés après les traitements hydrothermaux et les tests catalytiques sur BGS.**

Les évolutions de la conversion des NOx en un mélange de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NO<sub>2</sub> ainsi que de l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>, de ces quatre *DOC* aux cours de traitements hydrothermaux, ont été représentées sur la Figure 115. A l'état frais, les courbes de *LO* des trois *DOC* présentent un premier pic de conversion des NOx dont le maximum coïncide avec les  $T_{50\text{CO}}$  et les  $T_{50\text{HC}}$ , respectives. Ce pic est suivi d'un second pic observable sur l'ensemble des *DOC* à l'état frais, stabilisé et vieilli, entre 150 et 275 °C. Au-delà de 275 °C, la conversion des NOx devient négative et coïncide avec une stabilisation du taux d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> pour l'ensemble des *DOC*. L'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> démarre lorsque le taux de réduction des NOx recommence à diminuer autour de 200 °C. Après



vieillessement hydrothermal, le *DOC* à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  présente un taux d'oxydation de NO en  $\text{NO}_2$  supérieur de 15 % au *DOC*<sub>Réf-90</sub> et au *DOC* à base de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ .



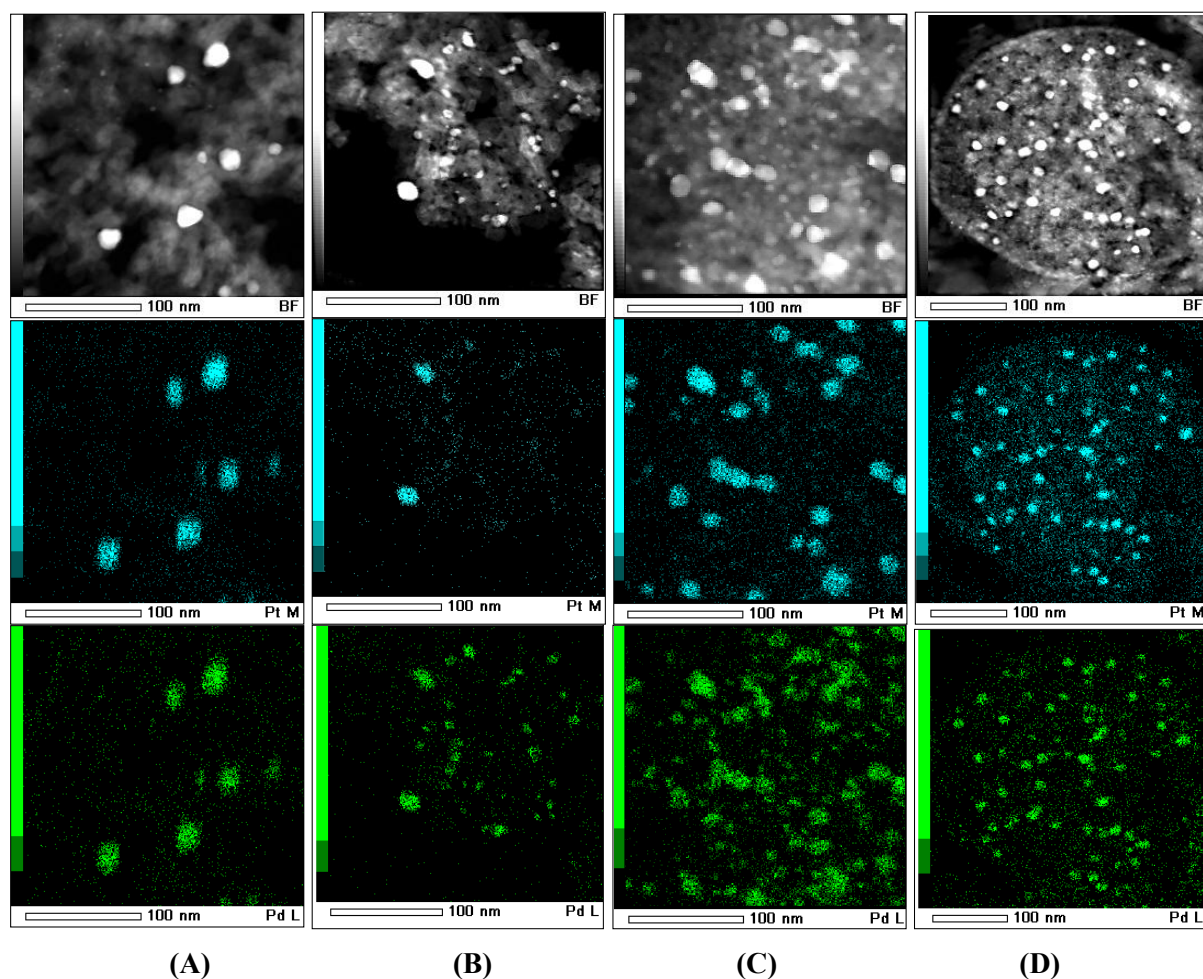
**Figure 115 : Courbes de *LO* de conversion des NOx (mélange de  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_2$ ) et d'oxydation de NO en  $\text{NO}_2$ , a) et b) à l'état frais, c) et d) à l'état stabilisé (2h-650°C), et e) et f) à l'état vieilli (5h-750°C).**

Les résultats des analyses de chimisorption de  $\text{H}_2$  réalisées sur des poudres catalytiques à l'état frais, et sur des *DOC* broyés entiers ayant subis des vieillissements hydrothermaux et des tests de *LO*, sont présentés dans le Tableau 49. Malgré des dispersions initiales très différentes, les *DOC* à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  ne contenant pas de zéolithe présentent à l'état vieilli des dispersions métalliques identiques, deux fois supérieures à celle du *DOC*<sub>Réf-90</sub>. En revanche, les dispersions métalliques à l'état vieilli des *DOC* contenant de la zéolithe sont plus proches de celles du *DOC*<sub>Réf-90</sub>. En l'absence de zéolithe, le comportement des phases actives à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  sous atmosphère hydrothermale est donc relativement similaire, malgré les différences entre les supports catalytiques en termes d'acido-basicité et de microstructure des cristallites.

**Tableau 49 : Résultats des mesures de chimisorption de H<sub>2</sub> en mode pulsé.**

DOC chargés à 90 g.ft <sup>-3</sup> en PGM		Etat frais			Après stabilisation et vieillissement		
		Dispersion métallique (%)	Surface métallique développée (m <sup>2</sup> /g de métal)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)	Dispersion métallique (%)	Surface métallique développée (m <sup>2</sup> /g de métal)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)
DOC de référence	avec zéolithe	16	52	7,2	8	27	13,9
2,5% <i>m.</i> PtPd[450°C] / <i>γ</i> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La [900°C]	avec zéolithe	-	-	-	10	32	11,5
	sans zéolithe	65	186	1,8	15	49	7,5
2,5% <i>m.</i> PtPd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [900°C]	avec zéolithe	-	-	-	7	22	16,5
	sans zéolithe	93	303	1,2	15	48	7,5

Les cartographies *EDX* réalisées en mode *HRSTEM-BF* sur ces quatre *DOC* vieillis, sont en accord avec les résultats de chimisorption. En effet, l'analyse des images observables sur la Figure 116 confirme que la taille moyenne des particules est plus importante sur les *DOC* contenant de la zéolithe.



**Figure 116 : Cartographies *EDX* de Pt (en bleu) et de Pd (en vert) réalisées en mode *HRSTEM-BF* sur des *DOC* stabilisés puis vieillis, (A) à base de *γ*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La et de zéolithe, (B) à base de *γ*-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La seule, (C) à base de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de zéolithe et (D) à base de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> seul.**

Par ailleurs, les plus grosses particules ressortent autant en vert qu'en bleu sur l'ensemble des *DOC*, indiquant leur caractère bimétallique. En revanche, les plus petites particules métalliques semblent plus riches en Pd sur les *DOC* à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  avec zéolithe et de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  sans zéolithe. Le support  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  présentant un caractère plus acide que le support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , l'influence de l'ajout de la zéolithe à caractère acide est donc moins prononcée.

## 5.3. Influence des paramètres extrinsèques aux catalyseurs sur leurs performances catalytiques

### 5.3.1. Influence du protocole de préparation du catalyseur

L'objectif ici est de comparer l'influence de la co-imprégnation et de l'imprégnation séquentielle des précurseurs de Pt et de Pd. Pour cela, deux *DOC* ont été *washcoatés* avec des phases catalytiques imprégnées de façon séquentielle, selon le protocole décrit dans le § 4.4.2 (p.155), et notés 1%*m.*Pd[450°C]-1,5%*m.*Pt[450°C]/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1000°C] et 1%*m.*Pd[850°C]-1,5%*m.*Pt[650°C]/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1000°C]. Leurs performances catalytiques ont été comparées à celles de *DOC* préparés à partir de phases catalytiques co-imprégnées, ainsi qu'à celles du *DOC*<sub>Réf-90</sub>.

Les résultats des tests de *LO* en termes de conversion du CO et des HC sont indiqués dans le Tableau 50. L'ensemble des *DOC* présente des  $T_{50\text{CO}}$  supérieures à celles du *DOC*<sub>Réf-90</sub> à tous les états. A l'état frais, les *DOC* 2,5%*m.*PtPd(3:2)[450°C]/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1000°C] et 1%*m.*Pd[450°C]-1,5%*m.*Pt[450°C]/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1000°C] présentent les plus basses  $T_{50\text{CO}}$ , avec seulement 20 °C d'écart avec celle du *DOC*<sub>Réf-90</sub>. Cependant, ce sont les *DOC* à base de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ [900°C] et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [900°C] qui présentent les  $T_{50\text{CO}}$  les plus basses à l'état vieilli.

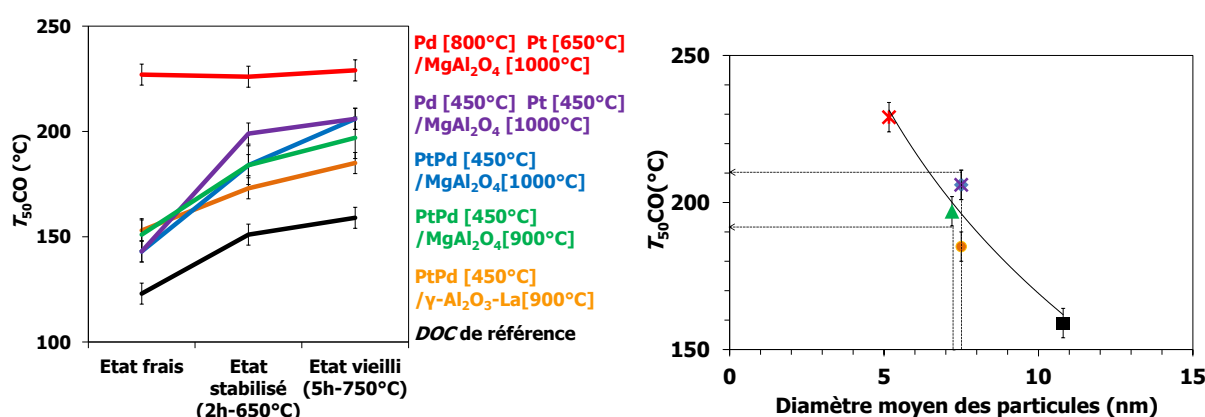
**Tableau 50 : Résultats des tests de *light-off* de la conversion du CO et des HC.**

<i>DOC</i> chargés à 90 g.ft <sup>-3</sup> en PGM (sans zéolithe, hormis le <i>DOC</i> de référence)	$T_{50\text{CO}}$ (°C)			$T_{80\text{HC}}$ (°C)		
	Frais	Stabilisé	Vieilli	Frais	Stabilisé	Vieilli
<i>DOC</i> de référence (3-2-0)	123	151	159	200	199	214
2,5% <i>m.</i> PtPd [450 °C] / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ [900°C]	153	173	185	233	201	219
2,5% <i>m.</i> PtPd [450°C] / $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [900°C]	151	184	197	206	200	213
2,5% <i>m.</i> PtPd [450°C] / $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1000°C]	143	184	206	215	243	234
1% <i>m.</i> Pd [450°C] - 1,5% <i>m.</i> Pt [450°C] / $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1000°C]	143	199	206	212	239	239
1% <i>m.</i> Pd [800°C] - 1,5% <i>m.</i> Pt [650°C] / $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1000°C]	227	226	229	316	300	293

Concernant la conversion des HC, le *DOC* 2,5%*m.*PtPd(3:2)[450°C]/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [900°C] présente la  $T_{80\text{HC}}$  la plus proche de celle du *DOC*<sub>Réf-90</sub> à l'état frais avec seulement 6 °C d'écart. Sa  $T_{80\text{HC}}$  à l'état vieilli est également la plus basse. De même, la  $T_{80\text{HC}}$  du *DOC*

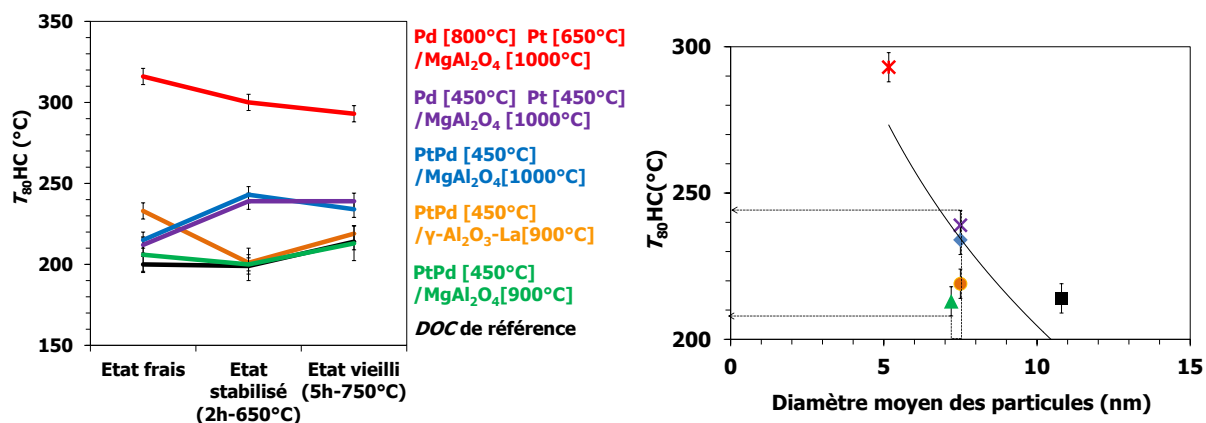
2,5%*m*.PtPd(3:2)[450°C]/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La[900°C] vieilli présente moins de 5 °C d'écart avec celle du *DOC*<sub>Réf-90</sub>. Il se trouve que ce sont les *DOC* à base de supports calcinés à 900 °C qui présentent à nouveau les performances catalytiques les plus proches de celle du *DOC*<sub>Réf-90</sub>.

Les évolutions des *T*<sub>50CO</sub> au cours des vieillissements hydrothermaux sont présentées sur la Figure 117 en parallèle des tailles moyennes des particules métalliques atteintes sur chacun de ces *DOC* testés sur BGS. A l'état frais, les *T*<sub>50CO</sub> des *DOC* à base de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présentent moins de 10 °C d'écart, hormis celle du *DOC* préparé par imprégnation séquentielle et calciné à 800 puis 650 °C et dont les résultats sont représentés en rouge sur la Figure 117. L'encapsulation des particules de la phase active observée sur la poudre catalytique relative à ce catalyseur (cf. Figure 101 du § 4.4.2, p.155) pourrait expliquer le fait que les *T*<sub>50CO</sub> de ce *DOC* évoluent peu au cours des traitements hydrothermaux. A l'état vieilli, les *DOC* dont le diamètre moyen des particules de la phase active se situe autour de 7,5 nm ont des *T*<sub>50CO</sub> présentant seulement 11 °C d'écart avec la référence. Cela signifie que la conversion du CO peut être reliée à la taille moyenne des particules de la phase active. Il s'agit donc bien d'une réaction sensible à la microstructure des particules de la phase active [18].



**Figure 117 : Evolution au cours de vieillissements hydrothermaux des *T*<sub>50CO</sub> de *DOC* et des diamètres moyens des particules métalliques de ces *DOC* à l'état vieilli.**

Sur la Figure 118, seule l'évolution au cours des vieillissements hydrothermaux des *T*<sub>80HC</sub> du *DOC* à base de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calciné à 900 °C est similaire à celle du *DOC*<sub>Réf-90</sub>. Contrairement aux *T*<sub>80HC</sub> de ce dernier, celles des autres *DOC* à base de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, hormis celui dont les résultats sont représentés en rouge sur la Figure 118, augmentent fortement entre l'état frais et stabilisé et restent stables entre les états stabilité et vieilli. De plus, leurs *T*<sub>80HC</sub> ne présentent que 11 °C d'écart à l'état frais, puis 26 °C d'écart à l'état vieilli. Ces *DOC* affichent une gamme de *T*<sub>80HC</sub> très large bien que le diamètre moyen de leurs particules métalliques soit similaire. Cela signifie qu'il n'y a pas de relation directe entre la taille des particules et la conversion des HC.



**Figure 118 : Evolution au cours de vieillissements hydrothermaux des  $T_{80}HC$  de *DOC* et des diamètres moyens des particules métalliques de ces *DOC* à l'état vieilli.**

La Figure 119 présente l'évolution du diamètre moyen des particules des six phases catalytiques étudiées au cours de vieillissement hydrothermaux. Il s'agit ici de comparer le comportement de poudres catalytiques vieilles 5 h et 144 h à 750 °C avec celui de phases catalytiques *washcoatées* ayant subi une stabilisation à 650 °C pendant 2 h suivie d'un vieillissement à 750 °C pendant 5 h. Le diamètre moyen des particules des *DOC* présente des diamètres presque deux fois supérieurs à ceux des particules des poudres catalytiques vieilles 5 h à 750 °C. Les traitements hydrothermaux réalisés sur les poudres catalytiques ne sont donc pas représentatifs de ceux réalisés sur les poudres catalytiques *washcoatées* sur les substrats monolithiques.

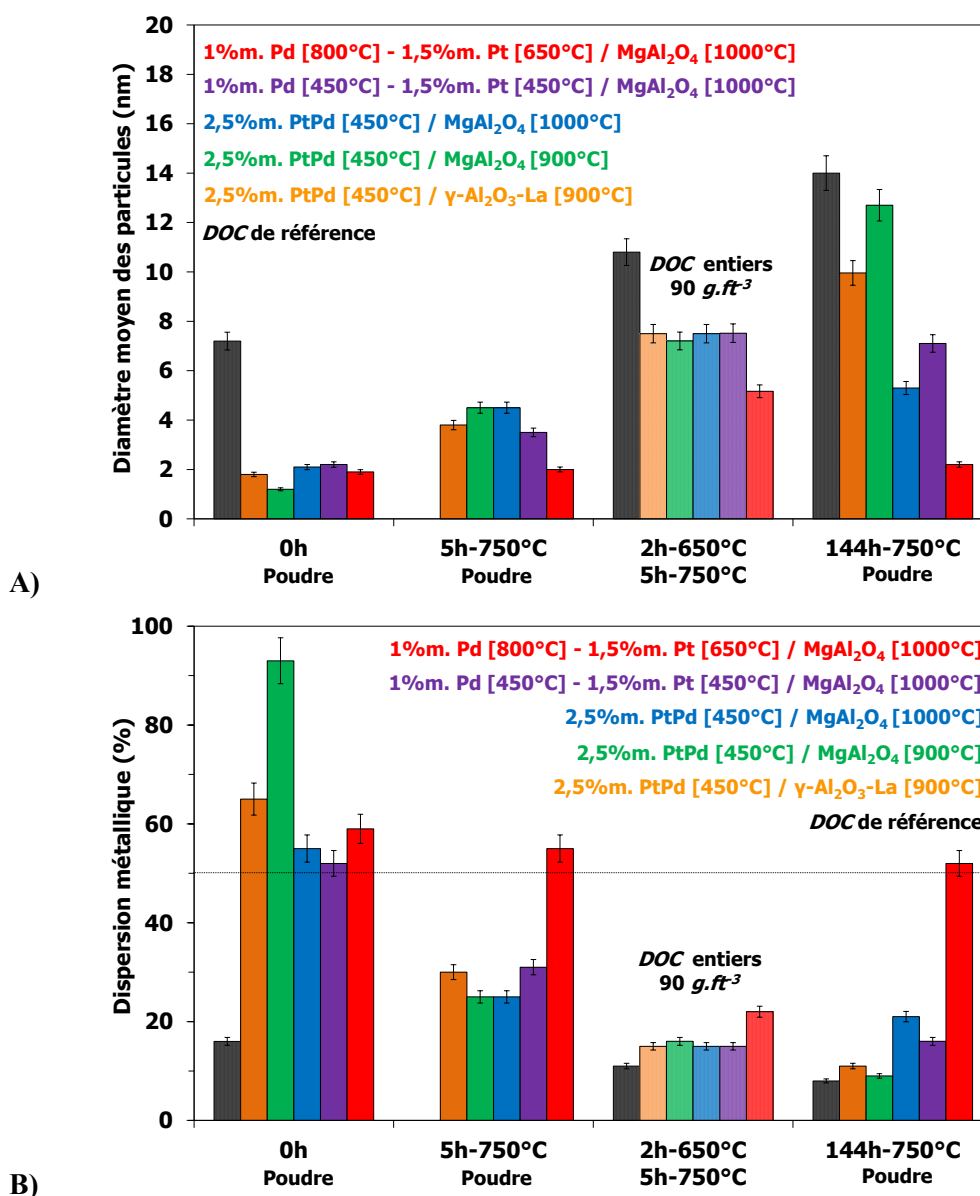


Figure 119 : Evolution au cours de vieillissements hydrothermaux A) du diamètre moyen des particules et B) de la dispersion métallique de la phase active de catalyseurs sous forme de poudre catalytique ou de *washcoat*.

### 5.3.2. Influence des conditions de traitement hydrothermal

#### a. Résultats des tests de *light-off*

Les performances catalytiques d'un  $DOC_{Réf-90}$  ont été comparées à celles d'un monolithe *washcoaté* avec un catalyseur 2,5%PtPd(3:2)[450°C]/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1000°C] ne contenant pas de zéolithe. Chacun de ces monolithes *washcoatés* a été découpé après chaque test de *light-off* pour être caractérisé en vue d'établir des corrélations entre leurs performances catalytiques et leurs propriétés microstructurales.

A l'état frais, le catalyseur supporté sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  présente des  $T_{50\text{CO}}$  inférieures à celles du  $\text{DOC}_{\text{Réf-90}}$  jusqu'à un taux de conversion de 80 % (Figure 120). Le pied de sa courbe de  $LO$  présente un taux de conversion du CO jusqu'à 10 % supérieur à celui du  $\text{DOC}_{\text{Réf-90}}$ . Cependant, après stabilisation à 650 °C, le pied de sa courbe de  $LO$  ne présente plus que 5 % d'écart avec celle du  $\text{DOC}_{\text{Réf-90}}$  et une  $T_{50\text{CO}}$  supérieure de 10 °C à ce dernier (Tableau 51). Enfin, après le vieillissement hydrothermal à 750 °C, les taux de conversion de ces  $\text{DOC}$  sont nuls jusqu'à 125 °C et la  $T_{50\text{CO}}$  du  $\text{DOC}_{\text{Réf-90}}$  est inférieure de 30 °C à celle du catalyseur supporté sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

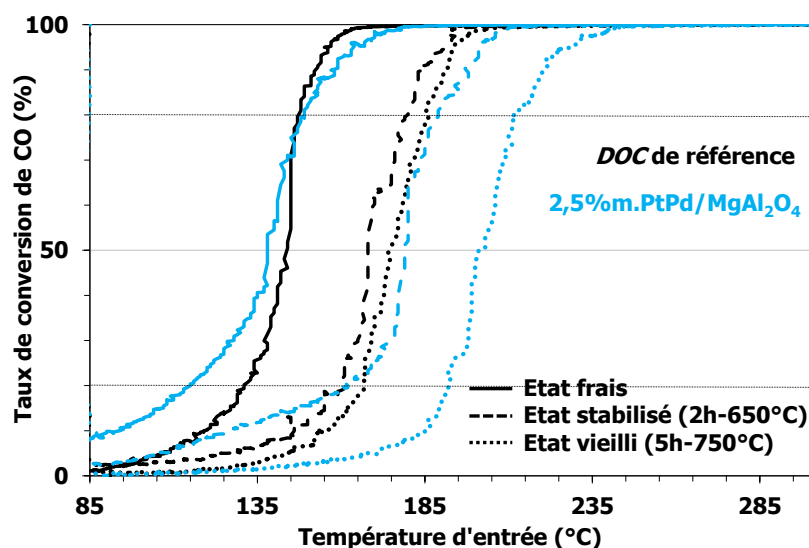


Figure 120 : Courbes de *light-off* de la conversion du CO.

Tableau 51 : Résultats des tests de *light-off* de la conversion du CO et des HC.

DOC chargés à $90 \text{ g.ft}^{-3}$ en PGM	$T_{50\text{CO}}$ (°C)			$T_{80\text{HC}}$ (°C)		
	Frais	Stabilisé	Vieilli	Frais	Stabilisé	Vieilli
DOC de référence	143	168	174	212	211	231
2,5%PtPd [450°C] / $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [1000°C]	138	179	201	226	231	236

Les courbes de  $LO$  de la conversion des HC, présentées sur la Figure 121, montrent l'influence marquée de la présence de zéolithe dans la formulation du  $\text{DOC}_{\text{Réf-90}}$  et plus particulièrement à l'état frais, car après les traitements hydrothermaux, l'absorption et le relargage des HC ne sont pas aussi facilement distinguables. L'écart entre les  $T_{80\text{HC}}$  du  $\text{DOC}_{\text{Réf-90}}$  et du  $\text{DOC}$  à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  se réduit au fur et à mesure des traitements hydrothermaux, et n'est plus que de 5 °C à l'état vieilli (Tableau 51).

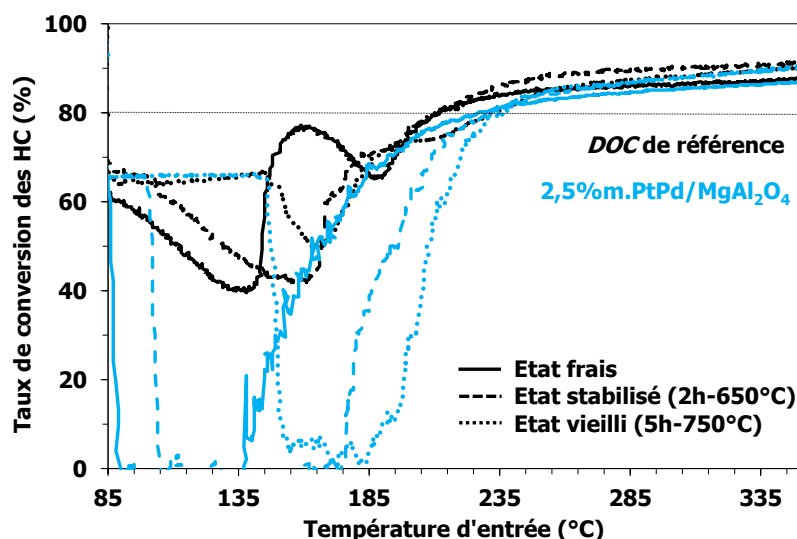


Figure 121 : Courbes de *light-off* de la conversion des HC.

Les courbes de *LO* correspondant à la conversion des NO<sub>x</sub>, ainsi que celles relatives à la conversion du NO en NO<sub>2</sub> sont présentées sur la Figure 122. Les courbes de conversion des NO<sub>x</sub> présentent des taux de conversion positifs entre 185 et 325 °C puis négatifs au-delà de 325 °C, tant à l'état initial qu'après vieillissement. Ces « oscillations » correspondent à un phénomène de stockage-déstockage de NO<sub>x</sub> et non à une réelle conversion des NO<sub>x</sub>.

En ce qui concerne les profils de conversion du NO en NO<sub>2</sub> à l'état initial, ils sont quasiment identiques jusqu'à 305 °C, puis au-delà, la courbe du *DOC* dont la phase active est supportée sur MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> présente un taux de conversion supérieur à celui du *DOC*<sub>Réf-90</sub>. De même, après la stabilisation, leurs courbes de conversion présentent moins de 10 % d'écart. En revanche, après le vieillissement hydrothermal, le profil du *DOC* à base de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> affiche un taux de conversion supérieur d'environ 20 % à celui du *DOC*<sub>Réf-90</sub>. Il semble que le catalyseur 2,5%PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> possède une capacité d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> accrue sous atmosphère hydrothermale, du fait de la présence d'un plus grand nombre de particules bimétalliques Pt<sup>0</sup>-PdO que sur le *DOC* de référence (cf. profils de *TPR* de la Figure 88) et du grossissement des *clusters* de PdO [105].



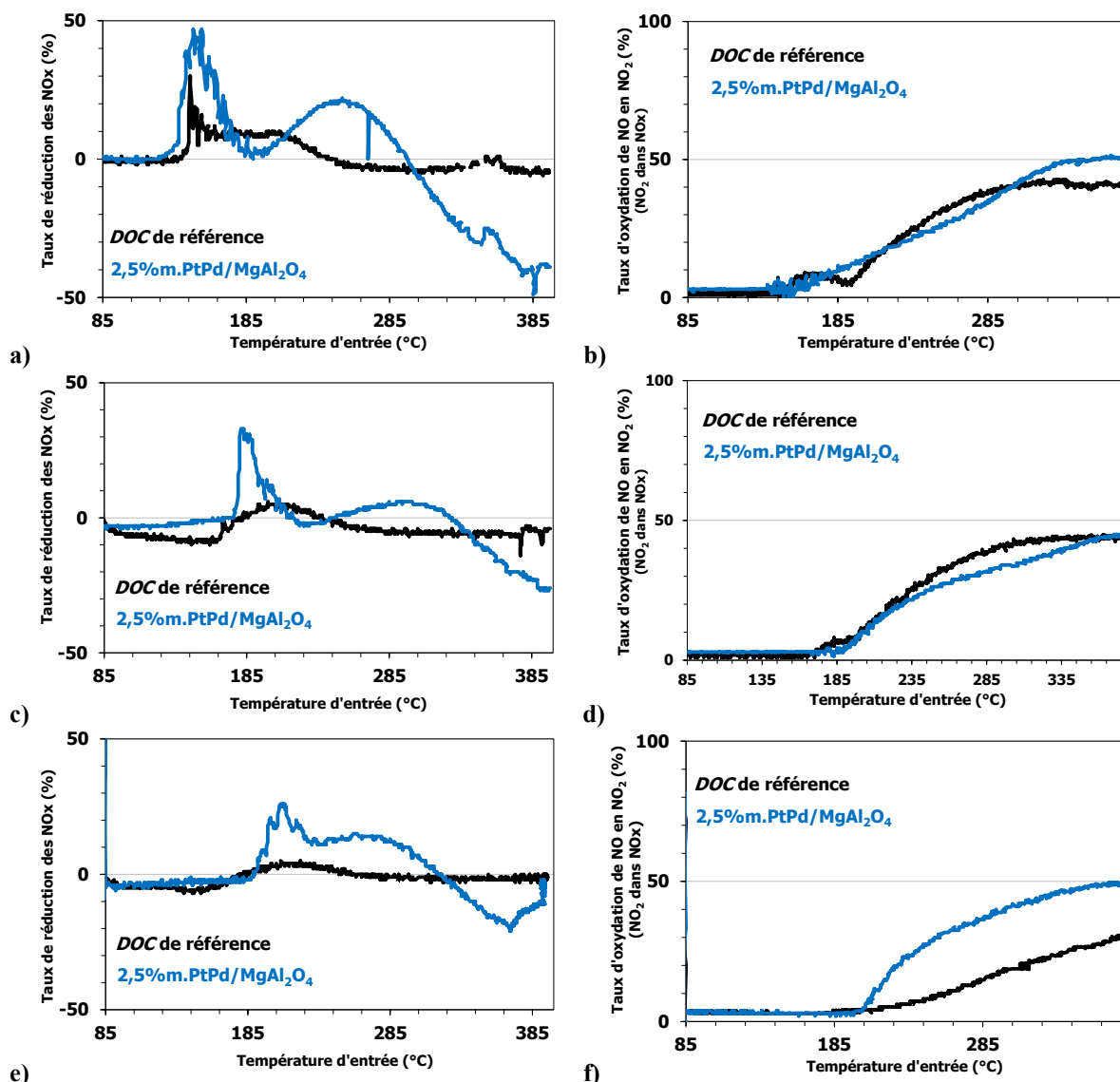
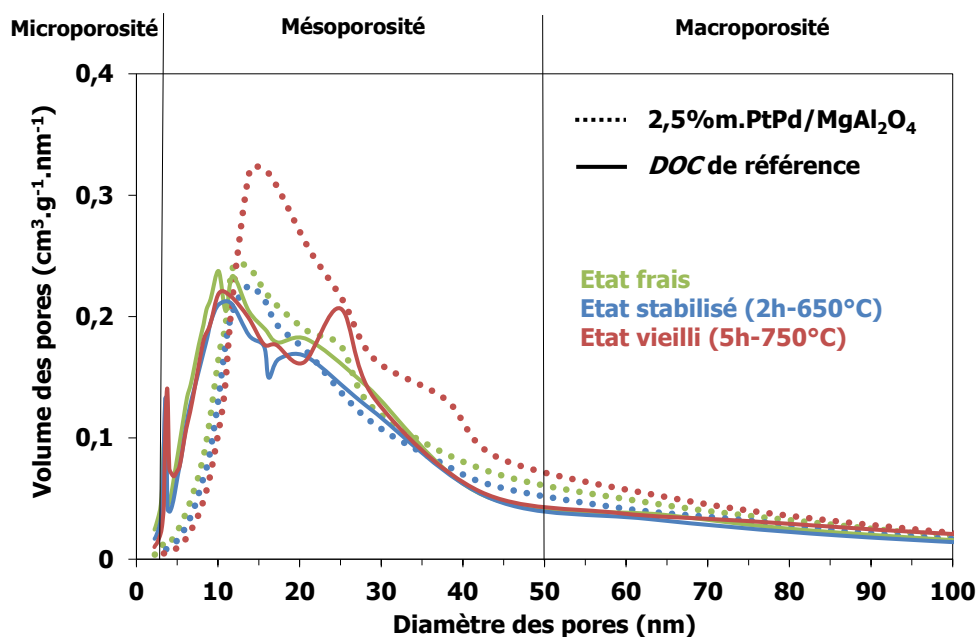


Figure 122 : Courbes de *LO* de la conversion des NO<sub>x</sub> (mélange de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NO<sub>2</sub>) et de l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> (NO<sub>2</sub> dans NO<sub>x</sub>), a) et b) à l'état frais, c) et d) à l'état stabilisé (2h-650°C), et e) et f) à l'état vieilli (5h-750°C).

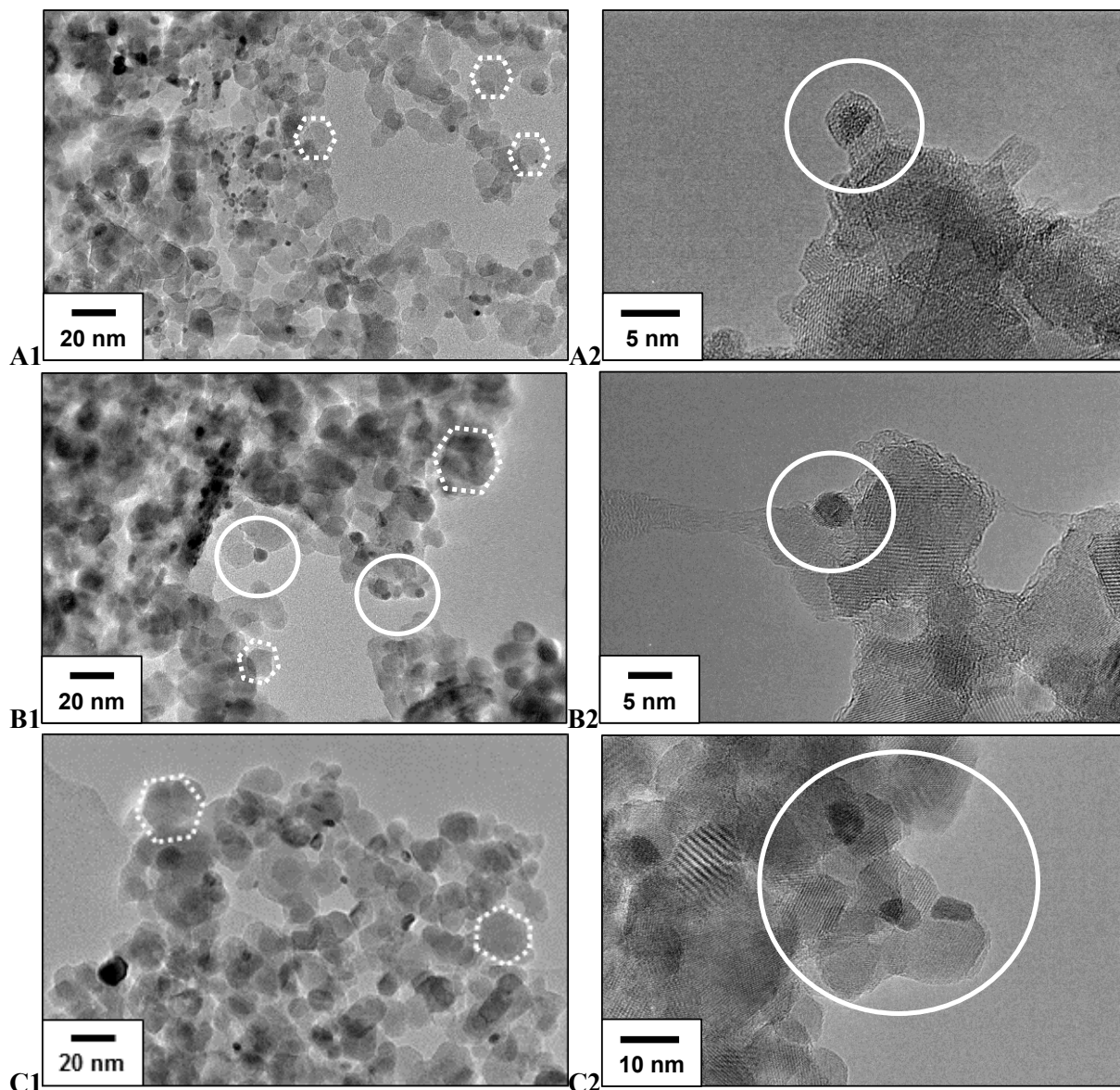
## b. Caractérisations physico-chimiques

Les deux *DOC* ont été broyés puis analysés par physisorption d'azote afin d'évaluer l'impact des traitements hydrothermaux sur les propriétés microstructurales du support catalytique. Les courbes présentées sur la Figure 123 représentent la contribution à la fois du substrat en cordiérite (macroporosité), du support catalytique (mésoporosité) et de la zéolithe dans le cas du *DOC*<sub>Réf-90</sub> à la limite entre la méso et la microporosité.



**Figure 123 : Evolution de la porosité de *DOC* entiers broyés au cours des traitements hydrothermaux.**

La méso-porosité du support catalytique du *DOC*<sub>Réf-90</sub> évolue très peu en comparaison avec celle du support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ce dernier présente une forte augmentation du volume de ses méso-pores après le vieillissement à 750 °C, ainsi que de la taille de ses nano-cristallites, observables sur les Figure 124-A1, 125-B1 et 125-C1. Ce phénomène pourrait en partie expliquer la forte augmentation de la *T*<sub>50CO</sub> après vieillissement dans le cas où il est accompagné de l'encapsulation d'une partie de la phase active comme le montre la Figure 124-A2 sur le *DOC* à base de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à l'état frais. Par ailleurs, les particules de la phase active semblent être ancrées mécaniquement comme le montrent les Figure 124-B1, 125-B2 et 125-C2. Ces observations confirment le rôle clé joué par les cristallites sphériques en contact quasi-punctuel du support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en termes de stabilisation de la phase active.



**Figure 124 : Images MET du *DOC* à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , A1 et A2) à l'état frais, B1) et B2) à l'état stabilisé (2h-650 C), C1) et C2) à l'état vieilli (5h-750°C).**

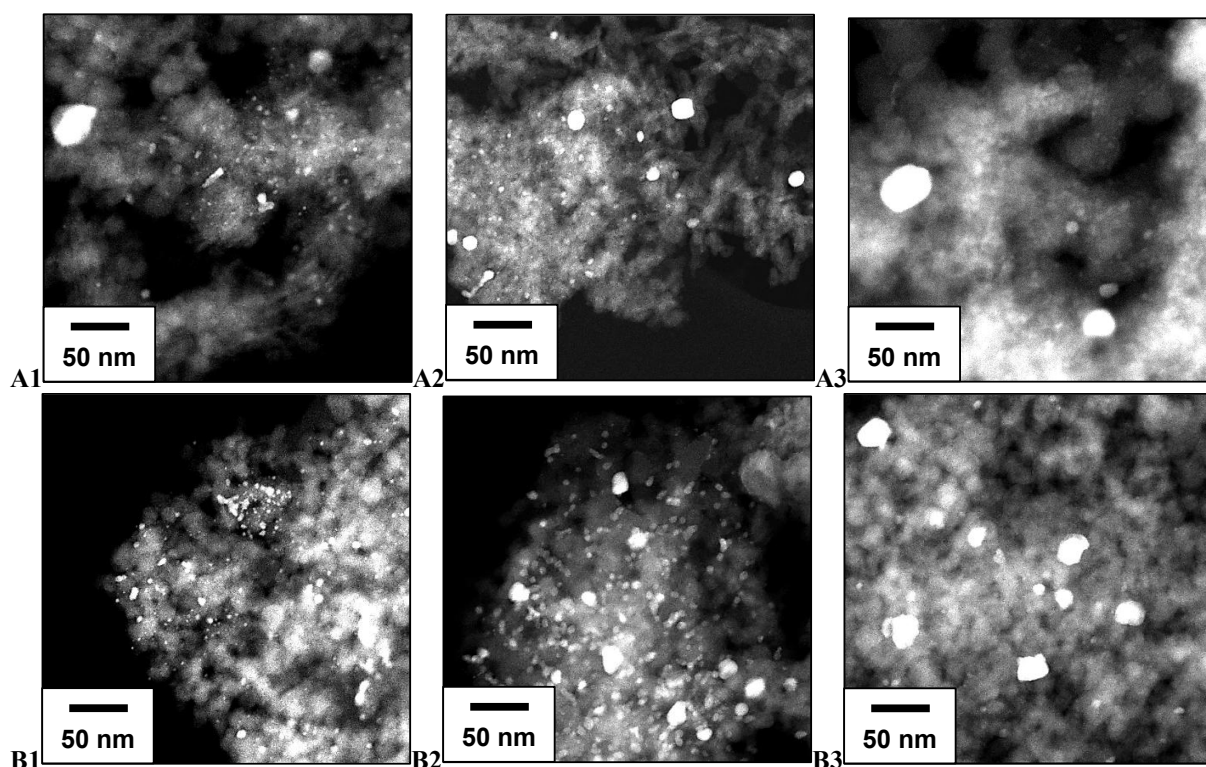
Par ailleurs, des mesures de chimisorption de  $\text{H}_2$  ont été réalisées afin d'évaluer l'évolution de la surface métallique active au cours des différents traitements hydrothermaux (Tableau 52). Bien que le *DOC* à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  présente à l'état initial une dispersion métallique au moins deux fois supérieure à celle du  $\text{DOC}_{\text{Réf-90}}$ , leurs dispersions subissent des abattements de 70 et 75 % après vieillissement hydrothermal, respectivement.

La perte de SMA se traduit par une forte augmentation du diamètre moyen des particules métalliques. Pour autant, le diamètre moyen des particules de la phase active du *DOC* à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  à l'état vieilli dépasse tout juste celui des particules du  $\text{DOC}_{\text{Réf-90}}$  à l'état frais, soit 7,2 nm contre 5,7 nm pour les particules du  $\text{DOC}_{\text{Réf-90}}$  à l'état frais.

**Tableau 52 : Résultats des analyses de chimisorption de H<sub>2</sub>.**

<i>DOC</i> chargés à 90 g.ft <sup>-3</sup> en PGM		Analyse par chimisorption de H <sub>2</sub> en mode pulsé (H/M=1)		
		Taux de dispersion métallique (%)	Surface métallique développée (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> de métal)	Taille moyenne des particules métalliques (nm)
<i>DOC</i> de référence (2-1-0)	Etat frais	20	63	5,7
	Etat stabilisé (2h-650°C)	9	27	13,1
	Etat vieilli (5h-750°C)	5	17	21,3
2,5% <i>m.</i> PtPd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [1000°C]	Etat frais	51	166	2,2
	Etat stabilisé (2h-650°C)	29	95	3,9
	Etat vieilli (5h-750°C)	16	52	7,2

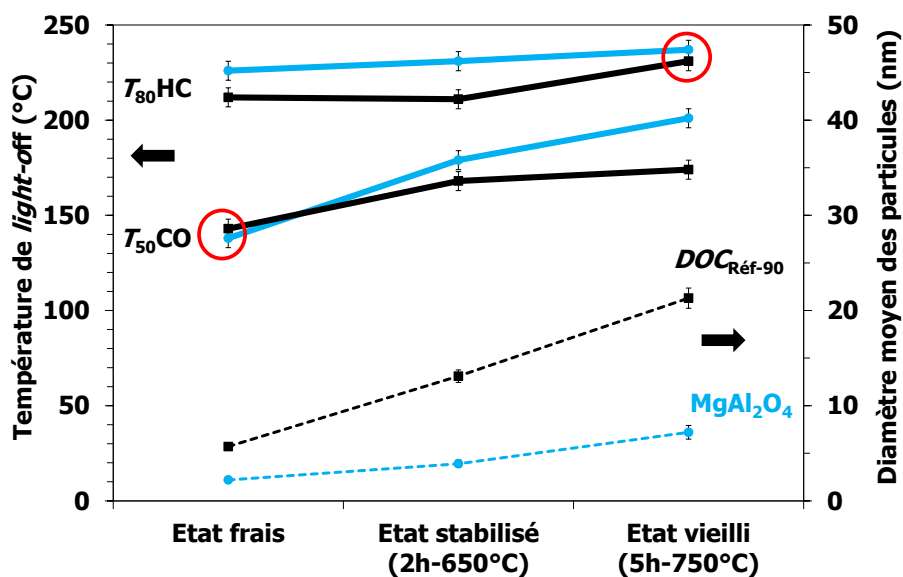
Les particules du *DOC*<sub>Réf-90</sub> ont à l'état initial une distribution en taille moins homogène que celle du *DOC* à base de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> comme le montrent les images de la Figure 125. Après vieillissement hydrothermal, les distributions en taille des particules métalliques de ces deux *DOC* sont davantage bimodales.



**Figure 125 : Images HRSTEM-HAADF A) du *DOC* de référence et B) du *DOC* à base de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 1) à l'état initial, 2) à l'état stabilisé et 3) à l'état vieilli.**

Ces différences en termes de taille et de dispersion des particules de la phase active peuvent s'expliquer par les différentes interactions métal-support. En effet, la méso-porosité et la nature du support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> autorise non seulement un bon ancrage mécanique mais aussi chimique des petites particules de la phase active à l'état frais, d'où une dispersion métallique initiale de 51 %. Cette

densité de sites actifs élevée pourrait expliquer sa  $T_{50CO}$  à l'état frais similaire à celle du  $DOC_{Réf-90}$ , bien qu'il existe un facteur trois entre le diamètre moyen de leurs particules. Suivant le degré d'ancrage des particules, c'est-à-dire suivant leur hauteur immergée  $\Delta H$  (Figure 15 du § 1.2.3.b, p.34), voire leur encapsulation, ces particules présentent des sites actifs plus ou moins inaccessibles pour les réactions d'oxydation. Ceci pourrait expliquer les évolutions différentes des  $T_{50CO}$  et  $T_{80HC}$  du  $DOC$  à base de  $MgAl_2O_4$  et celles du  $DOC_{Réf-90}$ , qui ont été représentées en parallèle de celles du diamètre moyen de leurs particules au cours des traitements hydrothermaux (Figure 126).



**Figure 126 : Evolutions des  $T_{50CO}$ , des  $T_{80HC}$  et du diamètre moyen des particules de la phase active au cours des traitements hydrothermaux.**

A l'état vieilli, il existe toujours un facteur trois entre leurs tailles de particules, ce qui semble favoriser la conversion des réactifs sur le  $DOC_{Réf-90}$ . En effet, ses  $T_{50CO}$  se sont stabilisées alors que celles du  $DOC$  à base de  $MgAl_2O_4$  ont continué à augmenter après les traitements hydrothermaux. D'après la Figure 126, l'évolution des  $T_{80HC}$  est plus stable sur le  $DOC$  à base de  $MgAl_2O_4$  que sur le  $DOC_{Réf-90}$ . La conversion des HC semble donc moins impactée par la taille des particules de la phase active que la conversion du CO.

### c. Bilan

L'étude de l'influence de vieillissements hydrothermaux sur des phases catalytiques *waschoatées* a été réalisée au travers de la caractérisation de l'évolution de leurs microstructures qui a pu être mise en corrélation avec leurs performances catalytiques.

Le support méso-poreux  $MgAl_2O_4$  permet à l'état frais d'atteindre une dispersion de sa phase active plus de deux fois supérieure à celle du  $DOC_{Réf-90}$ . Les particules de très petites tailles ainsi dispersées présentent l'avantage de développer une SMA permettant d'atteindre une conversion de CO

similaire à celle du  $DOC_{\text{Réf-90}}$  en dépit de la nature différente du support (différence d'acidité entre l'alumine gamma et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Cependant, les petites particules de phase active présentent l'inconvénient de s'oxyder plus facilement que les grosses et donc de présenter moins de sites actifs disponibles pour les réactions d'oxydation. Au cours de traitements hydrothermaux, cette phase active va tout de même coalescer, mais deux fois moins rapidement que celle du  $DOC_{\text{Réf-90}}$ . La capacité du support à stabiliser la phase active est essentiellement due aux *MSI* générées par la présence de cristallites sphériques facettées en contact quasi-ponctuel (ancrage mécanique) et à la nature du support qui autorise un ancrage chimique (formation de solutions solides). Cependant, suivant le degré d'ancrage, il est possible que la partie immergée des particules soit trop importante, minimisant ainsi le nombre de sites d'adsorption, ou qu'elles soient encapsulées et donc totalement inaccessibles pour l'oxydation du CO, des HC et de NO, phénomène qui s'accroît au cours du vieillissement.

D'autre part, les tests catalytiques réalisés ont permis de mettre en évidence que la conversion du CO est directement dépendante de la taille des particules de la phase active dans le cas du  $DOC_{\text{Réf-90}}$ . Les catalyseurs supportés sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  présentent des  $T_{50\text{CO}}$  plus élevées car les particules de la phase active sont de très petite taille et donc majoritairement oxydées (cf. Figure 72 du § 4.1.3, p.116), c'est pourquoi elles offrent moins de sites d'adsorption disponibles. En revanche, il n'existe pas de relation directe entre la conversion des HC et la taille des particules de la phase active. La conversion des plus grosses molécules d'hydrocarbures saturées semble plus dépendante de la SMA totale à la surface du support que de la taille ou du degré d'oxydation des particules de la phase active. Quant à l'oxydation de NO, elle semble être favorisée sur le support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  par la présence d'oxygène au niveau des sites actifs PdO et des groupements hydroxyles présents à la surface du support [116].

### 5.3.3. Influence du dépôt catalytique

#### a. Influence de l'épaisseur de *washcoat* déposée

L'influence de l'épaisseur de *washcoat* a été étudiée en faisant varier la teneur massique des métaux précieux dans la phase catalytique. Les trois catalyseurs suivants ont été *washcoatés* sur un substrat à 400 *cpsi* et comparé au  $DOC_{\text{Réf-90}}$  : 2,5%*m*.PtPd(3:2)/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , 4%*m*.PtPd(3:2)/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et 10%*m*.PtPd(3:2)/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . D'après la Figure 127-A, les  $T_{50\text{CO}}$  de l'ensemble des *DOC* à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  restent stables au cours des traitements hydrothermaux, malgré la diminution de l'épaisseur de *washcoat* déposée. De même, les  $T_{80\text{HC}}$  sont relativement stables entre les états frais et vieilli, et évoluent sur une gamme de températures de 30 °C seulement contre 60 °C pour les  $T_{50\text{CO}}$  (Figure 127-B). La conversion des NOx croît avec l'épaisseur de *washcoat* déposée alors que l'oxydation de NO ne semble pas directement dépendante de l'épaisseur déposée.

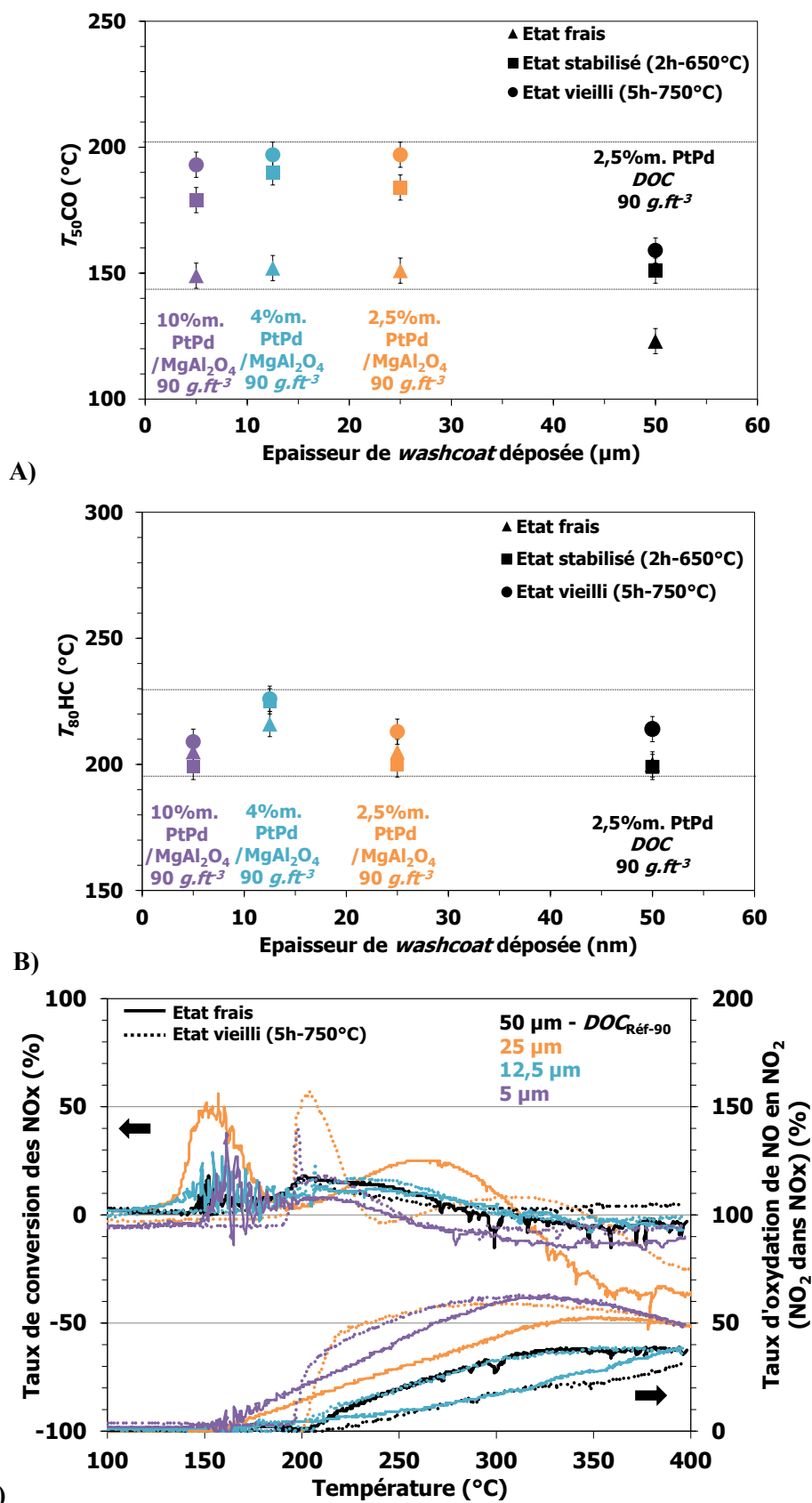


Figure 127 : Evolution au cours de traitements hydrothermaux A) des  $T_{50CO}$ , B) des  $T_{80HC}$  et C) de la conversion des NOx (mélange de  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2$ ) et de l'oxydation de NO en  $NO_2$ , de  $DOC$  à base de  $MgAl_2O_4$  en fonction de l'épaisseur de *washcoat* déposée.

Malgré leurs charges en *PGM* identiques (Tableau 53), les  $T_{50CO}$  des *DOC* à base de  $MgAl_2O_4$  sont supérieures de plus de 20 °C à celles du  $DOC_{Réf-90}$ , à l'état frais comme à l'état vieilli. En revanche, leurs  $T_{80HC}$  sont du même ordre de grandeur que celles du  $DOC_{Réf-90}$  pour tous les états, hormis celles du catalyseur dont l'épaisseur de *washcoat* est de 12,5  $\mu m$ . La teneur de 4 %m. en *PGM* de ce dernier n'est peut-être pas suffisante pour compenser la diminution de l'épaisseur de *washcoat* par rapport au *DOC* dont la phase catalytique a été chargée à 2,5%m. en *PGM*, ni pour présenter une densité de sites actifs en surface aussi importante que celle d'un *DOC* chargée à 10%m. en *PGM*.

**Tableau 53 : Résultats des tests de *light-off* de la conversion du CO et des HC.**

<i>DOC</i> chargés à 90 $g.ft^{-3}$ en <i>PGM</i>	Epaisseur moyenne de <i>washcoat</i> ( $\mu m$ )	$T_{50CO}$ (°C)			$T_{80HC}$ (°C)		
		Frais	Stabilisé	Vieilli	Frais	Stabilisé	Vieilli
<i>DOC</i> de référence	50	123	151	159	200	199	214
2,5%m. PtPd [450°C] / $MgAl_2O_4$ [900°C]	25	151	184	197	205	200	213
4%m. PtPd [450°C] / $MgAl_2O_4$ [900°C]	12,5	152	190	197	216	225	226
10%m. PtPd [450°C] / $MgAl_2O_4$ [900°C]	5	149	179	193	205	199	209

#### b. Influence du taux de dispersion des métaux précieux sur le support

Deux *DOC* chargés à 90  $g.ft^{-3}$  en *PGM* ont été préparés de façon à faire varier le taux de dispersion des métaux précieux sur le support  $MgAl_2O_4$ . Sur le premier *DOC*, ce dernier est de 100 %, c'est-à-dire que les métaux précieux ont été imprégnés sur la totalité du support catalytique utilisé pour la préparation du *washcoat*. Pour le second *DOC*, seulement 50 % en masse du support catalytique a été imprégné et les 50 % restants ont été ajoutés lors de la préparation du *washcoat*. Les résultats des tests de *LO* présentés dans le Tableau 54 indiquent que ces deux *DOC* présentent des  $T_{50CO}$  très supérieures à celles du  $DOC_{Réf-90}$  au cours des traitements hydrothermaux. En revanche, les  $T_{80HC}$  du *DOC* dont les métaux précieux ont été dispersés sur 50 %m. du support  $MgAl_2O_4$  sont identiques dans tous les états à celles du  $DOC_{Réf-90}$ , contrairement à celles du *DOC* dont les métaux précieux ont été dispersés sur la totalité du support.

**Tableau 54 : Résultats des tests de *light-off* de la conversion du CO et des HC.**

<i>DOC</i> chargés à 90 $g.ft^{-3}$ en <i>PGM</i>	Taux de dispersion des <i>PGM</i>	$T_{50CO}$ (°C)			$T_{80HC}$ (°C)		
		Frais	Stabilisé	Vieilli	Frais	Stabilisé	Vieilli
<i>DOC</i> de référence	-	123	151	159	200	199	214
2,5%m. PtPd [450°C] / $MgAl_2O_4$ [1000°C]	100%	143	184	206	215	243	234
5%m. PtPd [450°C] / $MgAl_2O_4$ [1000°C]	50%	136	181	199	204	202	212

Les courbes de conversion des  $NO_x$  présentées sur la Figure 128 indiquent que le *DOC* dont la phase active a été dispersée sur 50 % du support catalytique présente les meilleures performances à la



fois en termes de réduction des NOx et d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>. Après vieillissement hydrothermal, son taux de réduction des NOx est maintenu mais décalé vers les hautes températures et celui de l'oxydation de NO a fortement augmenté et reste stable autour de 50 %.

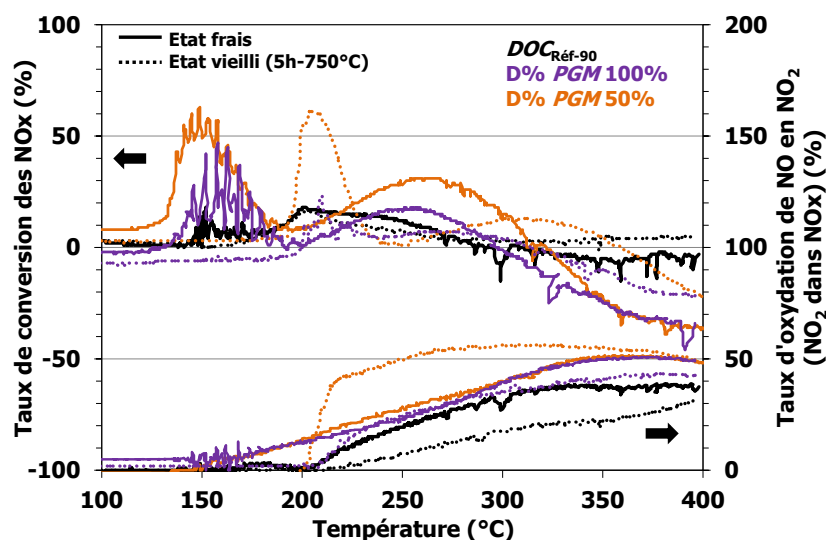


Figure 128 : Evolution de la conversion des NOx (mélange de N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O et NO<sub>2</sub>) et de l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>, entre les états frais et vieilli.

### c. Bilan

L'influence de l'épaisseur du *washcoat* a été étudiée en faisant varier la teneur massique en PGM lors de la préparation des phases catalytiques. Dans le cas de *DOC* préparés à partir du support MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, il s'avère que les réactions d'oxydation du CO, des HC et de NO ne sont pas directement dépendantes de l'épaisseur du *washcoat* déposée, contrairement à la conversion des NOx (Figure 129). La diminution de l'épaisseur de *washcoat*, à teneur en PGM fixe, a généralement pour conséquence d'abaisser la résistance attribuable aux transferts de masse et donc d'améliorer les performances catalytiques [275, 276]. Or, il semble que sur la gamme d'épaisseur de *washcoat* étudiée, il existe une épaisseur seuil en-dessous de laquelle cette dernière présente une influence moins importante sur les réactions d'oxydation du CO, des HC et de NO que la concentration des sites actifs à la surface du *washcoat*. Cette dernière est davantage sensible à la surface de contact avec les gaz et à la quantité de sites actifs présents à la surface du *washcoat*, induisant ainsi une exploitation moins importante de l'épaisseur du *washcoat* [277]. Ceci est particulièrement vrai pour les plus grosses molécules de HC. C'est pourquoi avec un catalyseur 2,5% m.%PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, il est possible d'atteindre une  $T_{80HC}$  similaire à celle du *DOC*<sub>Réf-90</sub> à l'état vieilli malgré une épaisseur de *washcoat* deux fois inférieure.

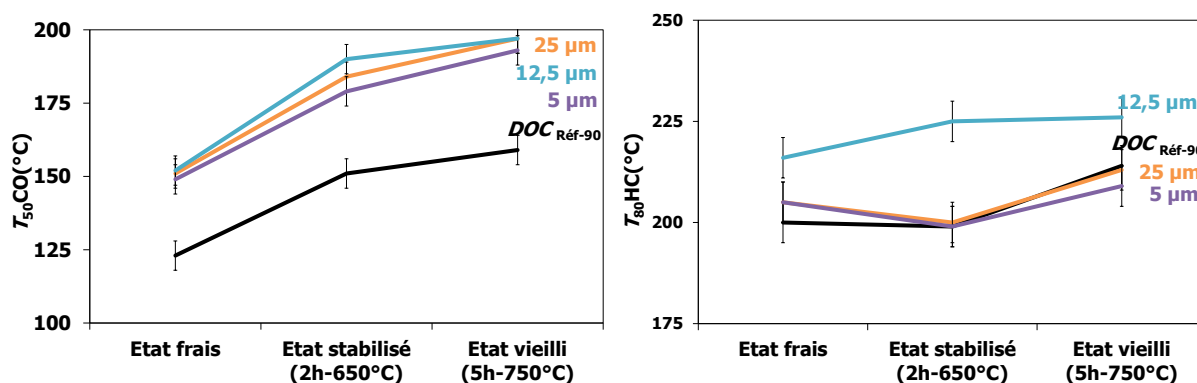


Figure 129 : Evolutions des  $T_{50CO}$  et des  $T_{80HC}$  au cours des traitements hydrothermaux sur les catalyseurs à base de  $MgAl_2O_4$ , en fonction de l'épaisseur de *washcoat* déposé.

Par ailleurs, l'influence du taux de dispersion des PGM sur le support catalytique a également été étudiée. Il se trouve que les  $T_{80HC}$  peuvent être abaissées en augmentant localement la concentration des *PGM* par une imprégnation de la phase catalytique à hauteur de 50 %m (Figure 130). Contrairement aux travaux menés par Arnby *et al.* sur la conversion du CO [278, 279], les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse mettent en évidence la dépendance de la conversion des HC, et non celle du CO, à la dispersion hétérogène des métaux précieux dans le *washcoat*. Il est à noter que dans l'étude d'Arnby *et al.* les métaux précieux ont été dispersés sur 1, 10 et 100 %m. du support catalytique, contre 50 et 100 %m. ici. L'influence des transferts de masse générés, d'après leurs calculs, serait dans notre cas favorable à la conversion des molécules de HC saturées. Une autre hypothèse pouvant expliquer nos résultats est l'augmentation locale de la concentration en métaux précieux qui favorise le phénomène de coalescence et donc l'augmentation de la taille des particules ou *clusters* de la phase active.

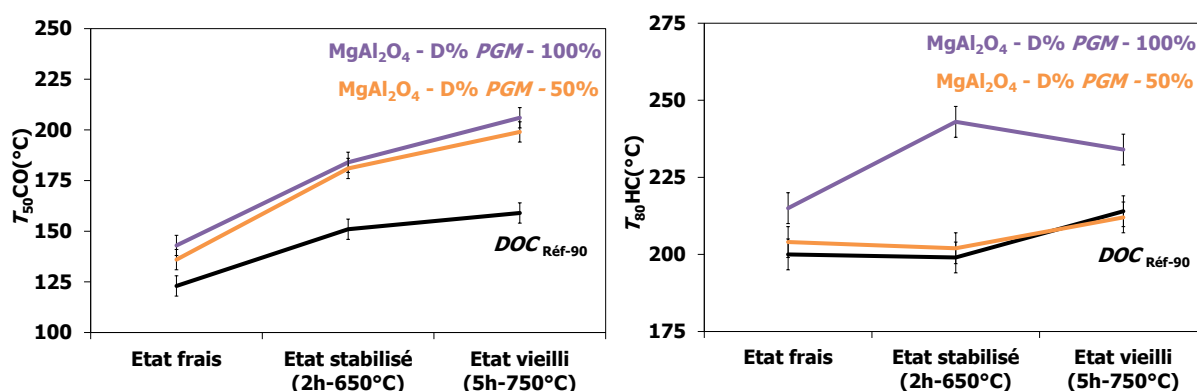


Figure 130 : Evolution des  $T_{50CO}$  et des  $T_{80HC}$  au cours des traitements hydrothermaux sur les catalyseurs à base de  $MgAl_2O_4$ , dont les *PGM* ont été dispersés sur 50 et 100 %m. du support.

### 5.3.4. Influence des prétraitements thermiques

#### a. Activations sous H<sub>2</sub> et sous CH<sub>4</sub>

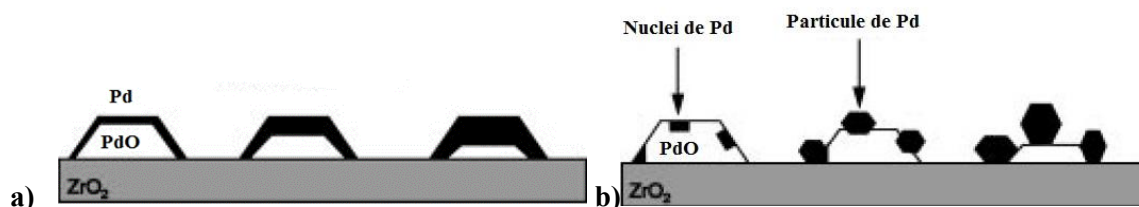
Trois carottes *washcoatées* avec un catalyseur 2,5%<sub>m</sub>.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, chargées à 50 g.ft<sup>-3</sup> en PGM ont été comparées à un  $DOC_{Réf-50}$ . Deux de ces  $DOC$  ont subi une pré-réduction d'une heure à 500 °C, l'un sous H<sub>2</sub>, l'autre sous CH<sub>4</sub>, avant d'être testés sur BGS, l'objectif étant d'évaluer l'influence d'une pré-réduction sur leurs performances catalytiques.

Les  $T_{50CO}$  du  $DOC$  pré-réduit sous H<sub>2</sub> sont similaires à celles du  $DOC_{Réf-50}$  pour les états frais et stabilisés, contrairement à celles du  $DOC$  pré-réduit sous CH<sub>4</sub> qui sont supérieures (Tableau 55). Cependant, les  $T_{50CO}$  des  $DOC$  pré-réduits l'état vieilli sont supérieures à celle du  $DOC_{Réf-50}$ . En revanche, l'ensemble de leurs  $T_{80HC}$  à l'état frais sont très inférieures à celles du  $DOC_{Réf-50}$ , contrairement à celle du  $DOC$  à base de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> non pré-réduit. De plus, leurs  $T_{80HC}$  après traitement hydrothermal sont similaires à celles du  $DOC_{Réf-50}$ , hormis celle du  $DOC$  pré-réduit sous CH<sub>4</sub> à l'état vieilli.

**Tableau 55 : Résultats des tests de *light-off* de la conversion du CO et des HC.**

$DOC$ chargés à 50 g.ft <sup>-3</sup> en PGM	Activation à 500 °C - 1h	$T_{50CO}$ (°C)			$T_{80HC}$ (°C)		
		Frais	Stabilisé	Vieilli	Frais	Stabilisé	Vieilli
$DOC$ de référence	-	145	171	169	210	210	220
	-	159	178	203	238	253	267
2,5% <sub>m</sub> . PtPd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [900°C]	Sous H <sub>2</sub>	145	176	207	153	215	225
	Sous CH <sub>4</sub>	160	197	214	169	214	300

Su *et al.* ont comparé la réduction de PdO par H<sub>2</sub> et par CH<sub>4</sub> [111]. Il s'avère que la réduction par H<sub>2</sub> conduit à la formation d'une coquille de Pd métallique contrairement à celle par CH<sub>4</sub> qui suit un processus de nucléation, ce qui pourrait en partie expliquer les différences en termes de conversion du CO et des HC (Figure 131).



**Figure 131 : Processus de réduction de PdO, a) par H<sub>2</sub> et b) par CH<sub>4</sub> [111].**

Il est à noter qu'une fois les oxydes de la phase active réduits, le Pt à l'état métallique peut être à l'origine d'un phénomène de *spillover* de l'hydrogène au-dessus de 200 °C. Quant au Pd à l'état

métallique, il présente une capacité d'absorption de  $H_2$  très importante [182]. Dans la littérature, la présence de  $H_2$  est connue pour favoriser les réactions d'oxydation du CO, des HC et du NO [280]. Cet effet positif peut être attribué à une combinaison de plusieurs phénomènes : l'augmentation du taux de désorption du CO des sites actifs augmentant ainsi leur taux de disponibilité pour d'autres espèces et réactions, la diminution de la compétition existant entre la désorption du CO et son oxydation [280, 281], la formation de liaisons entre les espèces oxydées et des groupements hydroxyles ( $Pd(OH)_2$  et  $Pt(OH)_2$ ) [282] et des transferts de chaleur résultant des réactions exothermiques d'oxydation du CO et non de  $H_2$ , car elle a lieu à plus haute température [281, 283].

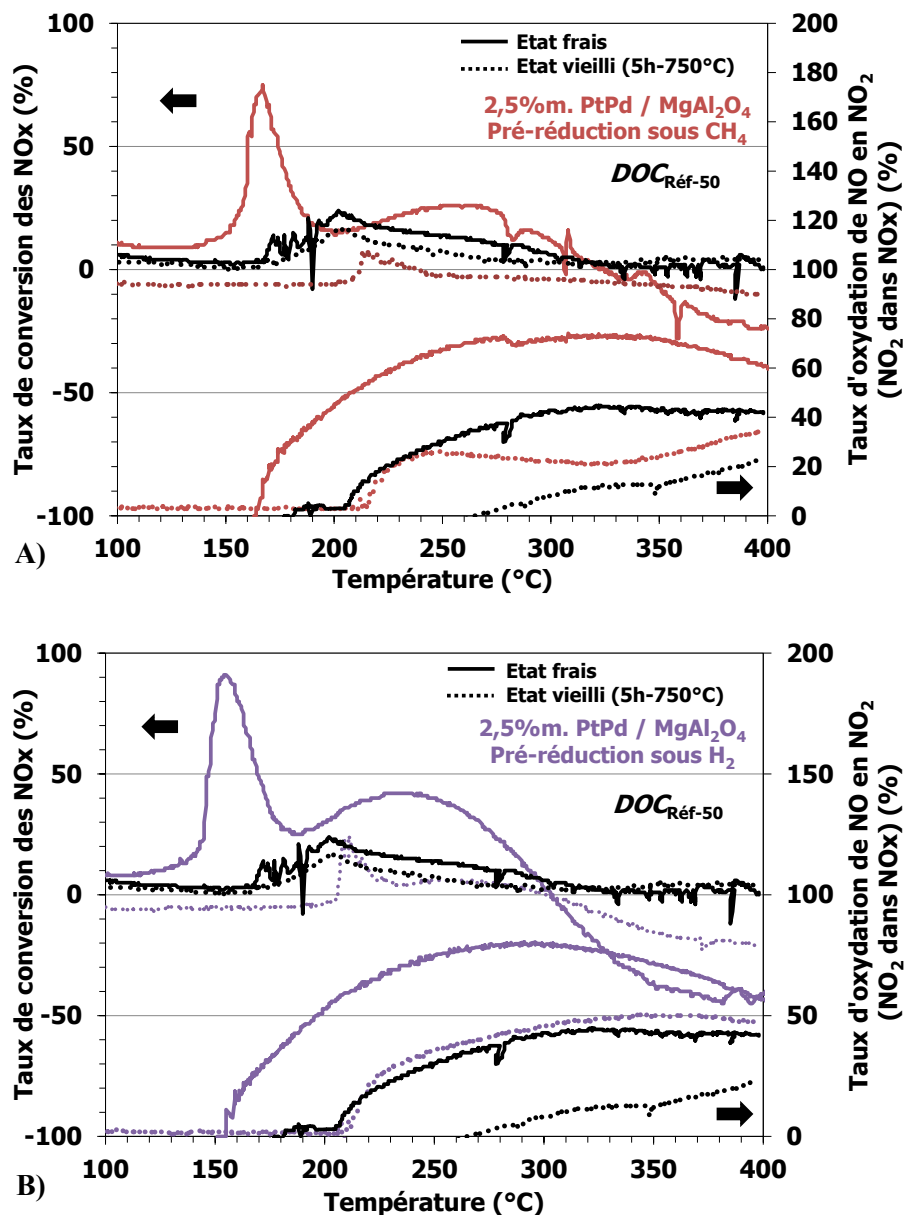


Figure 132 : Evolution entre les états frais et vieillis des taux de conversion des NOx (mélange de  $N_2$ ,  $N_2O$  et  $NO_2$ ) et d'oxydation de NO en  $NO_2$  sur les *DOC* pré-réduits A) sous  $CH_4$  et B) sous  $H_2$ .

Par ailleurs, la présence de H<sub>2</sub> favorise la formation de NO<sub>2</sub> à basse température du fait des transferts thermiques et, indirectement, la désorption d'autres espèces. Tout en améliorant les taux de conversion du CO et des HC, c'est-à-dire leurs adsorption/désorption, la présence de H<sub>2</sub> facilite également l'accessibilité de NO aux sites actifs, tout en diminuant le taux de NO<sub>2</sub> réduit par les HC. D'ailleurs, les profils de conversion de NO en NO<sub>2</sub> de ces deux *DOC* confirment cette hypothèse, plus particulièrement dans le cas de la pré-réduction sous H<sub>2</sub> (Figure 132). En effet, la conversion des NOx et l'oxydation de NO sont supérieurs sur ce dernier. A l'état vieilli, le *DOC* pré-réduit sous H<sub>2</sub> présente un taux d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> similaire à celle du *DOC*<sub>Réf</sub> à l'état initial, contrairement à celle du *DOC* pré-réduit sous CH<sub>4</sub> qui chute à partir de 240 °C. De plus, sa courbe de conversion des NOx à l'état vieilli présente un taux négatif à partir de 310 °C confirmant le stockage de ces NO<sub>2</sub>, non observé sur le *DOC* pré-réduit sous CH<sub>4</sub>.

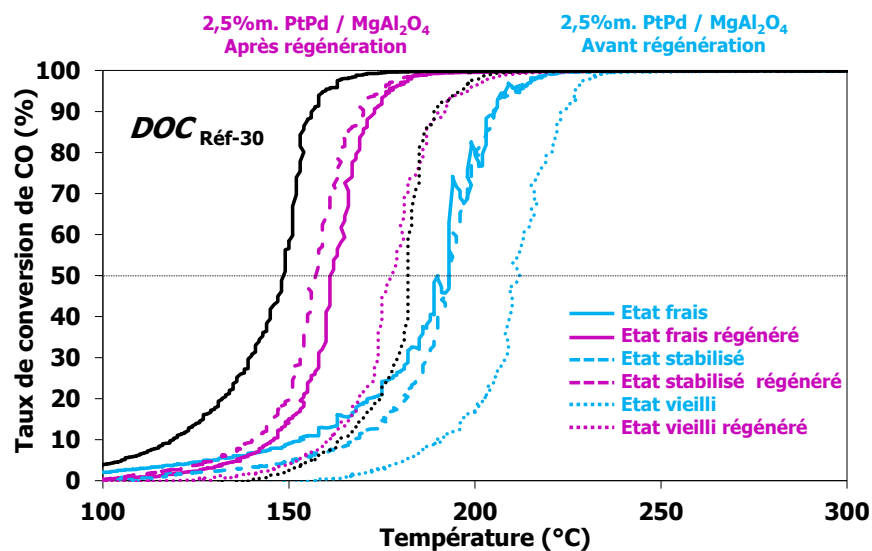
### b. Régénération pulsée sous HC

Un *DOC washcoatée* au SPCTS avec un catalyseur 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et chargé à 30 g.ft<sup>-3</sup> en *PGM* a été comparé à un *DOC*<sub>Réf-30</sub>. Il a subi une régénération pulsée d'une heure à 450 °C à l'état frais et après chaque traitement hydrothermal. Cette régénération consiste à injecter un mélange d'hydrocarbures, identique à celui utilisé pour les tests de *light-off* (cf. Tableau 16, p64), en alternant toutes les secondes entre une atmosphère riche et une atmosphère pauvre en HC. L'objectif est d'évaluer l'influence d'une atmosphère réductrice sur les performances catalytiques du *DOC* au cours des différents traitements hydrothermaux. A l'état frais, les *T*<sub>50CO</sub> et les *T*<sub>80HC</sub> du catalyseur 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, avant et après régénération, sont supérieures à celle du *DOC*<sub>Réf-30</sub> (Tableau 56). Cependant, le passage du catalyseur 2,5%*m*.PtPd(3:2)/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en milieu réducteur permet d'abaisser ses *T*<sub>50CO</sub> et *T*<sub>80HC</sub> après vieillissement hydrothermal en-dessous de celles du *DOC*<sub>Réf-30</sub>.

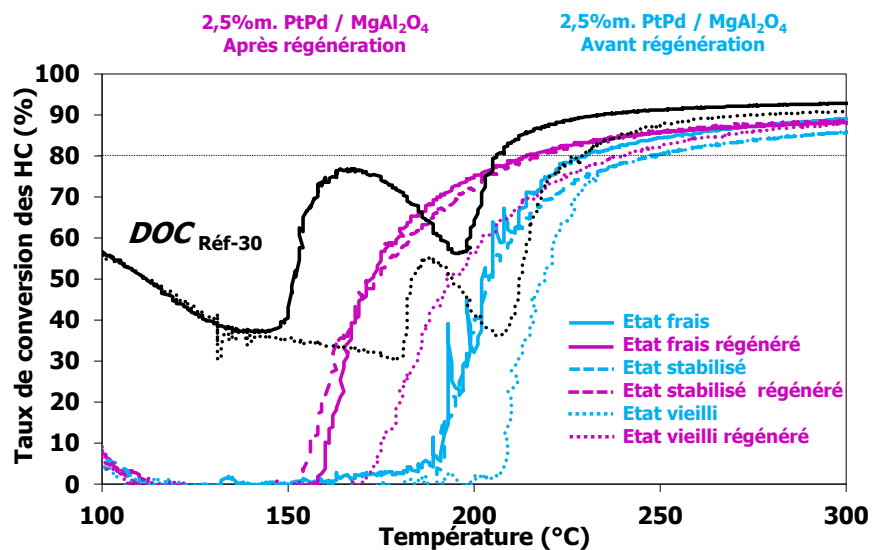
**Tableau 56 : Température de *light-off* de la conversion du CO et des HC.**

<i>DOC</i> chargés à 30 g.ft <sup>-3</sup> en <i>PGM</i>	Traitement de réduction	<i>T</i> <sub>50CO</sub> (°C)			<i>T</i> <sub>80HC</sub> (°C)		
		Frais	Stabilisé	Vieilli	Frais	Stabilisé	Vieilli
<i>DOC</i> de référence	-	148	-	181	205	-	250
2,5% <i>m</i> . PtPd [450°C] / MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [900°C]	Avant régénération pulsée	193	193	211	230	249	248
	Après régénération pulsée sous HC (alternance 1 s riche / 1 s pauvre pendant 1h à 450°C)	161	157	177	214	217	240

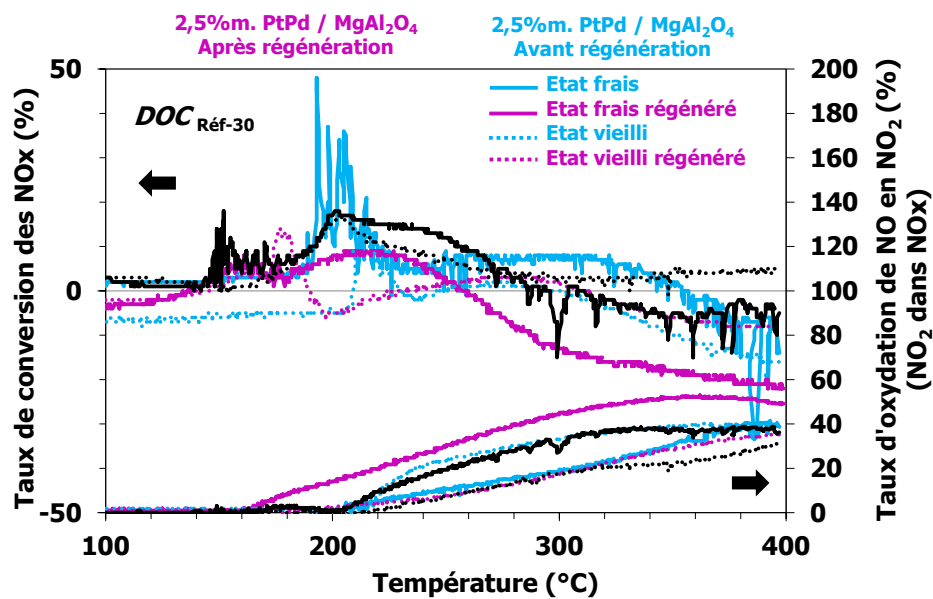
Les évolutions des courbes de *LO* du *DOC* à base de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> relatives à la conversion du CO, des HC et des NOx, aux cours des traitements hydrothermaux, avant et après régénération pulsée sous HC, sont présentées sur la Figure 133.



A)



B)



C)

Figure 133 : Courbes de *light-off* de la conversion A) du CO, B) des HC et C) des NOx par un *DOC* ayant subi des régénérations pulsées sous HC à l'état frais, stabilisé et vieilli.

La Figure 133-A présente l'évolution des courbes de *light-off* de la conversion du CO sur ce catalyseur en fonction des traitements de régénération (courbes en violet) et des traitements hydrothermaux (courbes en bleu). La  $T_{50CO}$  du catalyseur frais régénéré présente seulement 13 °C d'écart avec celle du  $DOC_{Réf-30}$  à l'état frais. Ses  $T_{50CO}$  à l'état frais et après stabilisation à 650 °C sont très proches, tant avant qu'après une première régénération pulsée. De plus, après une seconde régénération pulsée, sa  $T_{50CO}$  est davantage décalée vers les basses températures à seulement 10 °C d'écart avec celle du  $DOC_{Réf-30}$  à l'état frais. Enfin, après un vieillissement hydrothermal à 750 °C, sa  $T_{50CO}$  est décalée vers les hautes températures d'environ 20 °C par rapport à la  $T_{50CO}$  à l'état frais. Cependant, sa  $T_{50CO}$  à l'état vieilli régénéré est équivalente à celle du  $DOC_{Réf-30}$  également vieilli.

D'après la Figure 133-B, la  $T_{80HC}$  du  $DOC$  à base de  $MgAl_2O_4$  à l'état frais est similaire à celle du  $DOC_{Réf-30}$  à l'état vieilli. En revanche, après la première régénération, sa  $T_{80HC}$  ne présente plus que 10 °C d'écart avec celle du  $DOC_{Réf-30}$  à l'état frais. Ses  $T_{80HC}$  à l'état stabilisé et vieilli sont proches de celle du  $DOC_{Réf-30}$  à l'état vieilli. En revanche, seule la courbe de  $LO$  du  $DOC$  stabilisé régénéré se décale vers les basses températures, contrairement à celle du  $DOC$  vieilli régénéré qui reste proche de celle du  $DOC_{Réf-30}$  à l'état vieilli.

Sur le  $DOC$  à base de  $MgAl_2O_4$  frais régénéré (Figure 133-C), la conversion des  $NO_x$  correspond essentiellement à de l'oxydation de  $NO$  en  $NO_2$  et à son stockage. Après vieillissement hydrothermal, le  $DOC$  base de  $MgAl_2O_4$  présente un taux d'oxydation identique à celui du  $DOC_{Réf-30}$  frais, et supérieur de 20 % après régénération pulsée sous HC.

### c. Bilan

Il se trouve que les pré-réductions sous  $H_2$  et  $CH_4$  permettent d'abaisser les températures de  $LO$  d'un  $DOC$  *washcoaté* avec une phase catalytique 2,5% $m.PtPd(3:2)/MgAl_2O_4$  au cours de traitements hydrothermaux, et plus particulièrement les  $T_{80HC}$  (Figure 134). En effet, une pré-réduction sous  $H_2$  permet d'atteindre à l'état frais une  $T_{50CO}$  similaire à celle du  $DOC_{Réf}$  et une  $T_{80HC}$  très inférieure. Cependant, après les traitements hydrothermaux, seule la  $T_{80HC}$  est proche de celle du  $DOC$ . En revanche, une pré-réduction sous  $CH_4$  permet seulement d'abaisser la  $T_{80HC}$  à l'état frais, les  $T_{50CO}$  et  $T_{80HC}$  à l'état vieilli restent très supérieures à celles du  $DOC$  de référence.

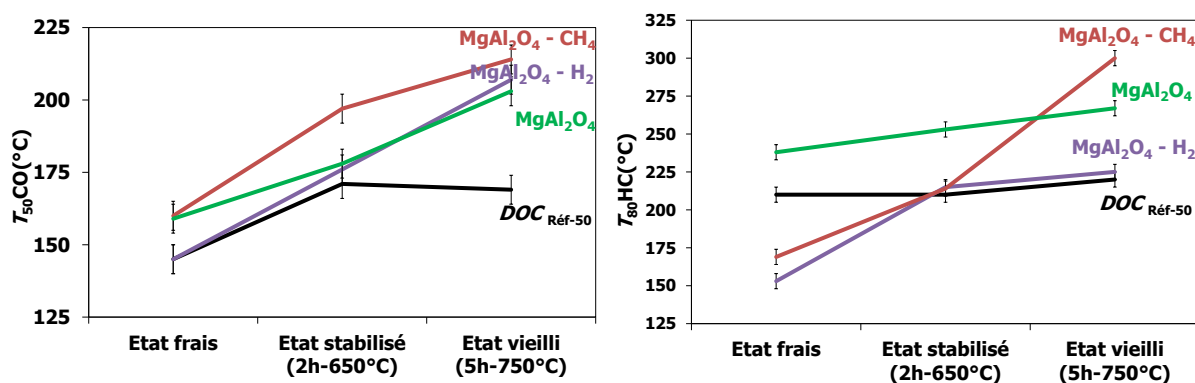


Figure 134 : Evolution des  $T_{50CO}$  et des  $T_{80HC}$  au cours des traitements hydrothermaux sur les catalyseurs à base de  $MgAl_2O_4$ , pré-réduits sous  $H_2$  et  $CH_4$ .

La régénération pulsée sous HC du  $DOC$  à base de  $MgAl_2O_4$  est le traitement le plus favorable puisqu'il permet d'atteindre des  $T_{50CO}$  et des  $T_{80HC}$  proches de celles du  $DOC$  de référence après vieillissement hydrothermal (Figure 135). L'effet bénéfique du passage en milieu riche semble indiquer que la réduction qui s'y opère permet de rendre la phase active plus efficace, en diminuant le degré d'oxydation, voire en augmentant la taille des particules. Il serait donc intéressant de tester les performances de nos catalyseurs dans les conditions de fonctionnement d'un catalyseur  $TWC$ , fonctionnant sous des atmosphères à la fois pauvre et riche.

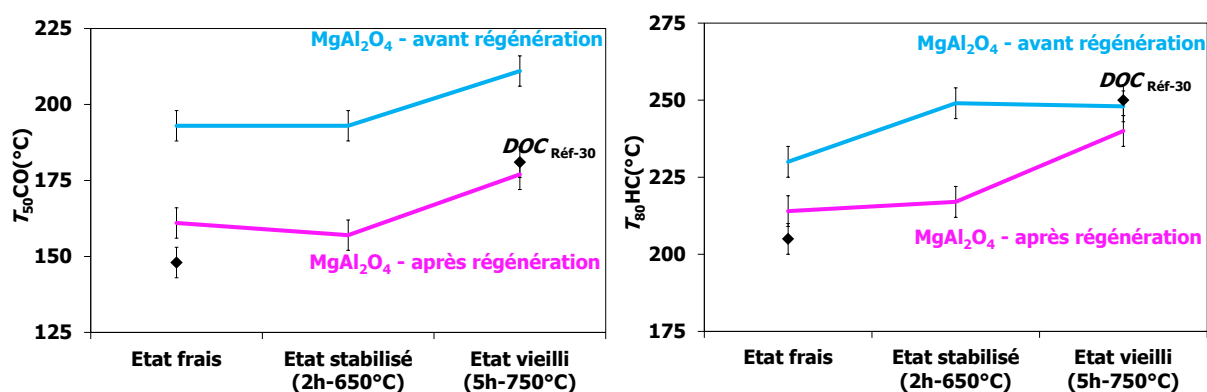


Figure 135 : Evolution des  $T_{50CO}$  et des  $T_{80HC}$  au cours des traitements hydrothermaux sur le catalyseur à base de  $MgAl_2O_4$ , avant et après régénération pulsée sous HC.



## 5.4. Conclusions

Les tests de *light-off* réalisés sur les monolithes *washcoatés* au SPCTS ont permis de mettre en corrélation quelques paramètres liés à leur synthèse (natures de la phase active et du support, protocole de préparation) ainsi qu'à des traitements thermiques (conditions de vieillissement, pré-réduction et régénération), avec leurs performances catalytiques.

Les *DOC* à base de catalyseurs monométalliques au Pt ou au Pd présentent des températures de *LO* supérieures à celle d'un bimétallique tant pour la conversion du CO que des HC. Ceci s'explique par la forte mobilité des oxydes de Pt ainsi que par les fortes interactions entre le PdO et le support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Ces résultats sont en accord avec ceux du Chapitre 4 où il a été mis en évidence que la phase active du catalyseur bimétallique présente une stabilité hydrothermale supérieure à celle des catalyseurs monométalliques car la présence de Pd limite la migration et la coalescence du Pt.

L'influence de la nature du support a été étudiée en comparant le matériau  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  avec une poudre commerciale  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ , similaire au support du *DOC* de référence, en l'absence et en présence de zéolithe. L'influence de cette dernière est davantage visible en cours de vieillissement et se traduit par une plus forte augmentation de la taille des particules que sur les *DOC* n'en contenant pas. Ceci s'explique par son électronégativité élevée, limitant l'oxydation des particules de la phase active. L'association de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  et de la zéolithe permet d'atteindre des particules de diamètre moyen supérieur à celui des particules de la phase active du *DOC* de référence et par conséquent des températures de *LO* proches de celles du *DOC* de référence, à l'état vieilli. En l'absence de zéolithe, les particules des *DOC* vieillis à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$  présentent des diamètres moyens identiques. Cependant, à l'état vieilli, la  $T_{50\text{CO}}$  du *DOC* à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  est supérieure de 10 °C à celle du *DOC* à base de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$ . Cet écart peut s'expliquer par le fait que leurs phases actives présentent des degrés d'oxydation différents et donc un nombre de sites d'adsorption disponibles différent.

Les performances catalytiques de *DOC* préparés à partir de catalyseurs co-imprégnés et imprégnés de façon séquentielle ont été comparées en termes de conversion du CO et des HC. Bien que les catalyseurs imprégnés de façon séquentielle présentent une stabilité hydrothermale très supérieure à celle des catalyseurs co-imprégnés, leurs températures de *LO* sont supérieures à celles des catalyseurs co-imprégnés. Ces résultats sont la conséquence d'interactions métal-support trop fortes et d'encapsulation de la phase active par le support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . En revanche, les diamètres moyens atteints par les particules des phases catalytiques *washcoatées* après les vieillissements hydrothermaux et tests de *LO* sont relativement proches et très supérieurs à ceux des poudres catalytiques simplement vieilles. Les vieillissements hydrothermaux des poudres et des monolithes *washcoatés* sont par conséquent difficilement comparables.

De plus, l'étude de l'évolution des propriétés physico-chimiques et des performances catalytiques au cours de traitements hydrothermaux a permis de confirmer que le taux de conversion du CO augmente avec le diamètre des particules de la phase active. Bien que le diamètre des particules du catalyseur supporté sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  soit trois fois inférieur à celui des particules du *DOC* de référence, leur dispersion métallique élevée à l'état frais permet d'atteindre une  $T_{50\text{CO}}$  similaire. Cependant, l'augmentation du diamètre de ces particules au cours des vieillissements hydrothermaux n'est pas suffisante pour maintenir ces performances. En outre, plus les particules sont petites, plus elles présentent de sites d'adsorption pour l'oxygène. C'est pourquoi la conversion du CO et des HC se trouve améliorée lorsque le *DOC* est pré-réduit sous  $\text{H}_2$  ou régénéré sous HC en milieu riche.

Il a aussi pu être mis en évidence sur les *DOC* à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  que les réactions d'oxydation du CO, des HC et de NO ne sont pas impactées par l'épaisseur de *washcoat* déposé, lorsque celle-ci se trouve entre 5 et 25  $\mu\text{m}$ . En revanche, ces réactions semblent être influencées par l'augmentation de la concentration des sites actifs à la surface du *washcoat*. La diminution de l'épaisseur de *washcoat* par augmentation de la teneur en *PGM* ou encore la dispersion des *PGM* sur 50 % en masse du support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ont permis d'abaisser les  $T_{80\text{HC}}$  au cours des vieillissements hydrothermaux. L'amélioration des performances catalytiques ainsi obtenues s'explique par une augmentation locale de la concentration des sites actifs, et plus particulièrement à la surface du *washcoat*. C'est pourquoi l'influence de l'épaisseur de *washcoat* est faible devant la concentration des sites actifs et la surface métallique développée. Ceci est particulièrement vrai pour les molécules d'hydrocarbures saturés qui nécessitent généralement plusieurs sites adjacents pour s'adsorber du fait de leur taille.

Enfin, l'étude de l'influence de traitements thermiques d'activation sous  $\text{CH}_4$  et sous  $\text{H}_2$ , ainsi que la régénération pulsée sous HC a permis de démontrer qu'il était possible d'abaisser les température de *LO* de *DOC* à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  jusqu'à atteindre les performances catalytiques similaires à celle d'un *DOC* de référence commercialisé. La pré-réduction sous  $\text{H}_2$  a permis d'atteindre des  $T_{80\text{HC}}$  similaires au *DOC* de référence au cours des traitements hydrothermaux. Cependant, seule la régénération sous HC permet d'abaisser à la fois les  $T_{50\text{CO}}$  et les  $T_{80\text{HC}}$  en-dessous de celles du *DOC* de référence après vieillissement hydrothermal.

En ce qui concerne l'oxydation de NO en  $\text{NO}_2$  sur les catalyseurs à base de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , elle semble dépendante de la quantité de *PGM* et de la surface métallique active tout comme la conversion des HC. Cependant, c'est la seule réaction dont le taux de conversion augmente au cours des vieillissements hydrothermaux. De plus, le stockage des  $\text{NO}_2$  est un avantage majeur permettant d'assurer le bon fonctionnement du filtre à particules situé en aval [284].

Pour conclure, l'influence des paramètres intrinsèques au catalyseur est prépondérante devant celle des paramètres extrinsèques sur leurs performances catalytiques en cours de fonctionnement. Les

propriétés de la phase active (nature, teneur, ratio Pt/Pd) impactent davantage l'activité des catalyseurs que celles du support catalytique (structure, acido-basicité, porosité) qui impactent le degré d'oxydation de la phase active et la diffusion des gaz. L'impact des propriétés intrinsèques au catalyseur sur son activité peut être influencé par les paramètres extrinsèques selon l'ordre suivant : traitements de réduction (nature du gaz réducteur) > température et durée de calcination > protocole d'imprégnation de la phase active. Le contrôle de la taille des particules de la phase active et de leur dispersion sont les facteurs clés permettant d'atteindre des performances catalytiques élevées lors des démarrages à froid du *DOC*. Dans l'idéal, le diamètre moyen des particules de la phase active devrait être compris entre 1 et 6 nm pour assurer l'oxydation du CO et des HC [285], sous réserve que l'oxygène adsorbé par les plus petites présente un caractère atomique, mesurable par chimisorption de H<sub>2</sub>, et non ionique pour participer aux réactions d'oxydation [37].

## Conclusion générale

La synthèse d'un support méso-poreux de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  par atomisation d'un sol aqueux contenant un copolymère tri-blocs a permis d'obtenir la microstructure recherchée, à savoir, des nanocristallites sphériques en contact quasi-ponctuel et stables thermiquement. De plus, le protocole de synthèse a été optimisé en termes de sécurité et mais également de rendement. Le développement de ce support catalytique à architecture contrôlée a permis de préparer des phases catalytiques utilisées pour l'enduction de monolithes afin de comparer leurs stabilités hydrothermales et leurs performances catalytiques à celles d'un *DOC* de référence commercialisé.

Le support méso-poreux  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  permet d'atteindre des taux de dispersion de la phase active très supérieurs à celui d'un catalyseur commercial. Ceci est essentiellement dû à la présence de cristallites sphériques d'environ de 15 nm en contact quasi-ponctuel. Les interactions métal-support ainsi générées permettent d'ancrer de très petites particules ( $\leq 2$  nm), soit mécaniquement, sur les marches atomiques des surfaces des cristallites ou dans les pores, soit chimiquement par croissance épitaxiale et formation de solutions solides. Cependant, suivant le protocole de préparation (imprégnation, température de calcination), les particules peuvent se retrouver piégées voire encapsulées et donc inaccessibles pour les réactions catalytiques. Par ailleurs, plus les particules sont de petite taille, plus elles présentent des sites de faible coordinence, où l'oxygène a tendance à s'adsorber, limitant alors le nombre de sites disponibles pour l'adsorption de molécules polluantes. Dans ce cas, l'utilisation de matériaux plus électronégatifs, comme l'alumine et la zéolithe contenues dans le *DOC* commercial, est plus adaptée car elles ont tendance à attirer les atomes d'oxygène des sites actifs. La pré-réduction des catalyseurs sous  $\text{H}_2$  contribue également à réduire le degré d'oxydation des particules de la phase active et ainsi à augmenter le taux de sites d'adsorption disponibles.

Au cours des vieillissements hydrothermaux, les cristallites de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  présentent des surfaces plus facettées, c'est-à-dire davantage de sites d'ancrage potentiels pour la phase active, ce qui explique sa coalescence moins importante que dans le cas d'un *DOC* commercial. Ceci est d'autant plus vrai lorsque le diamètre des particules atteint celui des pores, qui représentent alors des hôtes privilégiés pour assurer leur ancrage mécanique. Cependant, la réactivité des nano-cristallites du support étant très importante, les groupements hydroxyyles s'y adsorbent facilement au cours des vieillissements hydrothermaux, ainsi que sur les sites actifs, les rendant inaccessibles par formation de  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  ou de  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ . Néanmoins, l'augmentation de la température de calcination du support et l'imprégnation séquentielle ont permis d'atteindre un meilleur compromis entre la proportion de phase active accessible et sa stabilité hydrothermale, avec le catalyseur 2,5%*m*.Pd[450°C]-

Pt[450°C]/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[1000°C]. Ce n'est pourtant pas ce catalyseur qui nous permis d'obtenir les meilleures performances catalytiques, du fait de l'encapsulation de la phase active.

L'étude de l'influence des paramètres intrinsèques et extrinsèques aux *DOC* nous ont permis d'établir des corrélations entre leurs propriétés physico-chimiques et leurs performances catalytiques. La conversion des HC n'est pas dépendante de la taille des particules ni de l'épaisseur de *washcoat*, mais du taux de dispersion des métaux précieux sur le support. L'hétérogénéité de la dispersion des *PGM*, voire l'augmentation locale de leur concentration, semblent favoriser la conversion des grosses molécules de HC nécessitant plusieurs sites d'adsorption adjacents. Contrairement à la conversion des HC, celle du CO est dépendante de la microstructure de la phase active. Cette dernière est pénalisée par les particules de Pt de trop petite taille qui ont tendance à s'oxyder et présentent peu de sites disponibles pour l'adsorption du CO. Seule la régénération sous HC a permis d'abaisser à la fois les  $T_{50CO}$  et les  $T_{80HC}$ . L'utilisation d'un support plus acide comme l'alumine ou la présence de zéolite est également favorable pour la conversion du CO car les particules de platine sont alors maintenues à l'état métallique. Par ailleurs, les réactions d'oxydation du CO, des HC et de NO ne semblent pas dépendante de l'épaisseur de *washcoat* déposée. Enfin, la réduction des NO<sub>x</sub> a lieu uniquement au cours de l'amorçage de la conversion du CO et des HC à l'état frais, puis elle est suivie d'un phénomène de stockage-déstockage. En revanche, l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> est deux fois plus importante sur les *DOC* à base de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> après vieillissement hydrothermal que sur le *DOC* de référence. De plus, sa capacité à stocker les NO<sub>2</sub> présente est un réel avantage car elle garantit le bon fonctionnement du filtre à particules situé en aval.

Parmi les *DOC* élaborés au SPCTS et testés sur le banc gaz synthétique du Centre Technique de Renault, il se trouve que c'est le catalyseur co-imprégné 2,5%*m*.PtPd(3:2)[450°C]/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[900°C] non pré-réduit qui présente les performances catalytiques les plus proches de celles du *DOC* de référence, bien que la totalité de la phase active ne soit pas totalement accessible, et plus particulièrement le platine en comparaison avec le *DOC* de référence. Pour autant, la conversion des HC sur ce catalyseur est similaire à celle du *DOC* de référence au cours des vieillissements hydrothermaux, indiquant une densité de sites de surface satisfaisante. Cependant, son taux de conversion du CO diminue au cours des vieillissements hydrothermaux, car l'augmentation de la taille des particules de la phase active par coalescence n'est pas suffisamment importante du fait d'une bonne stabilité hydrothermale. En revanche, le taux d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> de ce catalyseur augmente au cours des vieillissements hydrothermaux et dépasse largement celui du *DOC* de référence, car la mobilité de l'oxygène à la surface des particules de Pt<sup>0</sup>-PdO est optimale. Les performances catalytiques de ce catalyseur pourraient être améliorées en rendant la totalité des *PGM* accessibles aux réactifs, par greffage sur le support de particules métalliques structurées ou d'alliages Pt-Pd avec un contrôle de leur composition. L'incorporation de zéolithe, plus électrophile,

dans le support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  pourrait aussi permettre de maintenir la phase active dans le degré d'oxydation optimal ainsi qu'une pré-réduction systématique du catalyseur avant utilisation. Il pourrait également être intéressant d'allonger la durée des vieillissements hydrothermaux pour atteindre des tailles de particule similaires à celles du *DOC* de référence afin d'améliorer le taux de conversion du CO. Au vue de ses bonnes performances en oxydation des HC et de NO, ce catalyseur représente un bon candidat pour les catalyseurs *TWC*, qui fonctionnent en atmosphères oxydante et réductrice à des températures supérieures à 800 °C, permettant de faire exsuder la phase active en insertion. Enfin, le catalyseur développé au SPCTS présente l'avantage majeur de maintenir un taux élevé d'oxydation de NO en  $\text{NO}_2$  au cours des vieillissements hydrothermaux, ainsi que la capacité à les stocker, garantissant le bon fonctionnement du FAP situé en aval du *DOC*.



## Références bibliographiques

- [1] CITEPA, "Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - Séries sectorielles et analyses étendues - Format SECTEN," ed, 2014.
- [2] K. Ertl, Schüth, Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*: wiley-vch, 2008.
- [3] A. Sassi, E. Rohart, G. Belot, "Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne - Moteurs à allumage par compression," *Techniques de l'ingénieur*, vol. BM 2509, 2011.
- [4] EUROPA, "Directive 70/220/CEE," 20 mars 1970.
- [5] PIPAME, "Enjeux économiques des métaux stratégiques pour les filières automobile et aéronautique - Analyses prospectives par métal," *DGCIS prospective*, 2013.
- [6] UNECE, "UNECE World Forum for Harmonization of Vehicle Regulations (WP.29): Working Party on Pollution and Energy (GRPE)," 2012-05-24.
- [7] E. UNION, "Euro 5 and Euro 6 Standards: Reduction of Pollutant Emissions from Light Vehicles. ," 2010-07-14.
- [8] D. Duprez, "Procédés d'oxydation totale - Dépollution automobile et traitements de l'air et de l'eau," *Techniques de l'ingénieur*, vol. J 1216, 2013.
- [9] A. Sassi, E. Rohart, G. Belot, "Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne - Moteurs à allumage commandé," *Techniques de l'ingénieur*, vol. BM 2508, 2011.
- [10] C. H. B. a. R. J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Second edition ed.: wiley interscience, 2005.
- [11] C. H. Bartholomew and J. B. Butt, "Catalyst deactivation," *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 68, 1991.
- [12] M. Trueba and S. P. Trasatti, " $\gamma$ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2005, pp. 3393-3403, 2005.
- [13] N. Capron, "Cours Chimie des Solides - Du cristal parfait au cristal réel," in *Réseau Français de Chime Théorique*, ed. Paris: UPMC, 20 Janvier 2012.
- [14] I. Ganesh, "A review on magnesium aluminate ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) spinel: synthesis, processing and applications," *International Materials Reviews*, vol. 58, pp. 63-112, 2013.
- [15] K. E. Sickafus, *et al.*, "Structure of spinel," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, pp. 3279-3292, 1999.
- [16] G. Somorjai, "Surface Reconstruction and Catalysis," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 45, pp. 721-751, 1994.
- [17] A. Russell and W. S. Epling, "Diesel oxidation catalysts," *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, vol. 53, pp. 337-423, 2011.
- [18] S. Royer and D. Duprez, "Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides," *Chemical catalysis catalytical chemistry*, vol. 3, pp. 24-65, 2011.



- [19] G. B. McVicker, *et al.*, "Surface area stabilization of Ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by CaO, SrO, and BaO under oxygen atmospheres: Implications on the mechanism of catalyst sintering and redispersion," *Journal of Catalysis*, vol. 54, pp. 129-142, 1978.
- [20] M. Ozawa, *et al.*, "Thermal stability and characterization of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with lanthanum or cerium," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 9, pp. 709-711, 1990.
- [21] Z. Yang, *et al.*, "Comparison of effect of La-modification on the thermostabilities of alumina and alumina-supported Pd catalysts prepared from different alumina sources," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 29, pp. 185-194, 2001.
- [22] H. Shinjoh, *et al.*, "Suppression of noble metal sintering based on the support anchoring effect and its application in automotive three-way catalysis," *Topics in Catalysis*, vol. 52, pp. 1967-1971, 2009.
- [23] J. Matthey, "Platinum 2012, Présentation aux analystes," 14 mai 2012.
- [24] CCFA, "L'industrie automobile Française, Analyse et statistiques 2011," *Rapport annuel du CCFA*, 2011.
- [25] ADEME, "Etude du potentiel de recyclage de certains métaux rares - partie 2," 2010.
- [26] M. Stillwater, "Annual Shareholders Meeting," 2012.
- [27] M. Guisnet, C. Naccache, "Catalyse hétérogène - Mode d'action des catalyseurs," *Techniques de l'ingénieur*, vol. J 1250, 2004.
- [28] S. Z. Roginskii, *C. R. Ac. Sci. URSS*, vol. 67, p. 97, 1949.
- [29] C. N. Satterfield, *Heterogeneous catalysis in industrial practice*. New York, 1991.
- [30] P. Mars and D. W. van Krevelen, "Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts," *Chemical Engineering Science*, vol. 3, Supplement 1, pp. 41-59, 1954.
- [31] J. A. Dumesic, *et al.*, "Principles of Heterogeneous Catalysis," in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, ed: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [32] F. Haaß and H. Fuess, "Structural characterization of automotive catalysts," *Advanced Engineering Materials*, vol. 7, pp. 899-912, 2005.
- [33] P. Sabatier, "Hydrogenations et déhydrogénations par catalyse. ," *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, vol. 44, p. 2001, 1911.
- [34] A. A. Balandin, "The nature of active centers and the kinetics of catalytic dehydrogenation," *Advances in Catalysis*, vol. 10, pp. 96-129, 1958.
- [35] M. Guisnet, "Introduction à la catalyse - Mécanismes et applications industrielles," *Techniques de l'ingénieur*, vol. Doc. j 1200, 2012.
- [36] M. Boudart and G. Djega-Mariadassou, *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions*: Princeton University Press Princeton, NJ, 1984.
- [37] A. R. Vaccaro, *et al.*, "On the activation of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in HC-SCR by sintering: Determination of redox-active sites using Multitrack," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 46, pp. 687-702, 2003.
- [38] E. McCarthy, *et al.*, "Some unique aspects of CO oxidation on supported Pt," *Journal of Catalysis*, vol. 39, pp. 29-35, 1975.
- [39] G. M. Schwab, "Chemical effects at the solid/solid phase boundary," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 34, pp. 337-342, 1970.

- [40] A. Y. Stakheev and L. M. Kustov, "Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: Modern concepts and progress in 1990s," *Applied Catalysis A: General*, vol. 188, pp. 3-35, 1999.
- [41] J. A. Moulijn, *et al.*, "Catalyst deactivation: Is it predictable? What to do?," *Applied Catalysis A: General*, vol. 212, pp. 3-16, 2001.
- [42] J. G. McCarty, *et al.*, "Stability of supported metal and supported metal oxide combustion catalysts," *Catalysis Today*, vol. 47, pp. 5-17, 1999.
- [43] M. Chen and L. D. Schmidt, "Morphology and composition of PtPd alloy crystallites on SiO<sub>2</sub> in reactive atmospheres," *Journal of Catalysis*, vol. 56, pp. 198-218, 1979.
- [44] C. L. Pieck, *et al.*, "Effect of water vapor on the activity of Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane combustion," *Applied Catalysis A: General*, vol. 226, pp. 281-291, 2002.
- [45] R. Burch, *et al.*, "Some aspects of hydrocarbon activation on platinum group metal combustion catalysts," *Catalysis Today*, vol. 27, pp. 243-248, 1996.
- [46] D. Ciuparu and L. Pfefferle, "Support and water effects on palladium based methane combustion catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 209, pp. 415-428, 2001.
- [47] D. Ciuparu, *et al.*, "Temperature and time dependence of the water inhibition effect on supported palladium catalyst for methane combustion," *Applied Catalysis A: General*, vol. 216, pp. 209-215, 2001.
- [48] K. Persson, *et al.*, "Stability of palladium-based catalysts during catalytic combustion of methane: The influence of water," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 74, pp. 242-250, 2007.
- [49] J. C. Van Giezen, *et al.*, "The effect of water on the activity of supported palladium catalysts in the catalytic combustion of methane," *Catalysis Today*, vol. 47, pp. 287-293, 1999.
- [50] J. P. B. D. Bernache-Assolant, "Frittage : aspects physico-chimique - Partie 1 : frittage en phase solide," *Techniques de l'ingénieur*, vol. AF 6620, 2005.
- [51] M. Guisnet, L. Pinard, "Catalyse hétérogène : désactivation et régénération des catalyseurs," *Techniques de l'ingénieur*, vol. J 1265, 2014.
- [52] B. Krishnamachari, *et al.*, "Gibbs-Thomson formula for small island sizes: Corrections for high vapor densities," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 54, pp. 8899-8907, 1996.
- [53] J. J. Liu, "Advanced Electron Microscopy of Metal-Support Interactions in Supported Metal Catalysts," *Chemical catalysis catalytical chemistry*, vol. 3, pp. 934-948, 2011.
- [54] S. J. Tauster, *et al.*, "Strong interactions in supported-metal catalysts," *Science*, vol. 211, pp. 1121-1125, 1981.
- [55] S. J. Tauster, "Strong metal-support interactions," *Accounts of Chemical Research*, vol. 20, pp. 389-394, 1987.
- [56] G. L. Haller and D. E. Resasco, "Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides," in *Advances in Catalysis*. vol. Volume 36, H. P. D.D. Eley and B. W. Paul, Eds., ed: Academic Press, 1989, pp. 173-235.
- [57] G. Wulff, "On the question of speed of growth and dissolution of crystal surfaces," *Z. Kristallogr*, vol. 34, pp. 449-530, 1901.

- [58] C. Mottet and J. Goniakowski, "Influence of epitaxial strain on supported metal cluster shapes via atomistic simulations," *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, vol. 4, pp. 326-334, 2007.
- [59] L. Wei-Zhen, *et al.*, "Stable platinum nanoparticles on specific  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel facets at high temperatures in oxidizing atmospheres," *Nature Communications*, vol. 4, 2013.
- [60] E. Lesage-Rosenberg, *et al.*, "Exafs analysis of low-loaded palladium on alumina catalysts," *Applied Catalysis*, vol. 22, pp. 211-219, 1986.
- [61] H. C. Yao, *et al.*, "Surface interactions in the  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  system," *Journal of Catalysis*, vol. 59, pp. 365-374, 1979.
- [62] G. W. Graham, *et al.*, "Pd encapsulation in automotive exhaust-gas catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 252, pp. 437-445, 2003.
- [63] G. W. Graham, *et al.*, "High-Temperature-Aging-Induced Encapsulation of Metal Particles by Support Materials: Comparative Results for Pt, Pd, and Rh on Cerium–Zirconium Mixed Oxides," *Journal of Catalysis*, vol. 182, pp. 228-233, 1999.
- [64] G. Pacchioni, *et al.*, "Charging of metal atoms on ultrathin  $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$  films," *Physical Review Letters*, vol. 94, 2005.
- [65] M. Sterrer, *et al.*, "Control of the charge state of metal atoms on thin  $\text{MgO}$  films," *Physical Review Letters*, vol. 98, 2007.
- [66] H. J. Freund and G. Pacchioni, "Oxide ultra-thin films on metals: New materials for the design of supported metal catalysts," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, pp. 2224-2242, 2008.
- [67] J. C. Chaston, "Reactions of oxygen with the platinum metals : I The oxidation of platinum," *Platinum Metals Review*, vol. 8, pp. 50-54, 1964.
- [68] R. M. J. Fiedorow and S. E. Wanke, "The sintering of supported metal catalysts. I. Redispersion of supported platinum in oxygen," *Journal of Catalysis*, vol. 43, pp. 34-42, 1976.
- [69] U. Lassi, "Deactivation Correlations of Pd/Rh Three-way Catalysts Designed for Euro IV Emission Limits : effect of Ageing Atmosphere, Temperature and Time," Department of process and environmental engineering, University of Oulu, 2003.
- [70] J. C. Chaston, "Reactions of oxygen with the platinum metals : III The oxidation of palladium," *Platinum Metals Review*, vol. 9, pp. 126-129, 1965.
- [71] J. C. Chaston, "Reactions of oxygen with the platinum metals : II Oxidation of ruthenium, rhodium, iridium and osmium," *Platinum Metals Review*, vol. 9, p. 51, 1965.
- [72] M. Al-Harbi, *et al.*, "Competitive no, co and hydrocarbon oxidation reactions over a diesel oxidation catalyst," *Canadian Journal of Chemical Engineering*.
- [73] I. Keren and M. Sheintuch, "Modeling and analysis of spatiotemporal oscillatory patterns during CO oxidation in the catalytic converter," *Chemical Engineering Science*, vol. 55, pp. 1461-1475, 2000.
- [74] P. D. Nolan, *et al.*, "Molecularly chemisorbed intermediates to oxygen adsorption on  $\text{Pt}(111)$ : A molecular beam and electron energy-loss spectroscopy study," *Journal of Chemical Physics*, vol. 111, pp. 3696-3704, 1999.

- [75] A. N. Artsyukhovich, *et al.*, "Low temperature sticking and desorption dynamics of oxygen on Pt(111)," *Surface Science*, vol. 347, pp. 303-318, 1996.
- [76] W. Tieber, *et al.*, "3D-Atom-probe study of oxygen-adsorption on stepped platinum surfaces," *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 358, pp. 116-118, 1997.
- [77] P. A. Carlsson, *et al.*, "A transient in situ FTIR and XANES study of CO oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 226, pp. 422-434, 2004.
- [78] D. W. Dabill, *et al.*, "The oxidation of hydrogen and carbon monoxide mixtures over platinum," *Journal of Catalysis*, vol. 53, pp. 164-167, 1978.
- [79] J. R. Stetter and K. F. Blurton, "Catalytic oxidation of CO and H<sub>2</sub> mixtures in air," *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 19, pp. 214-215, 1980.
- [80] S. Salomons, *et al.*, "The promotion of carbon monoxide oxidation by hydrogen on supported platinum catalyst," *Applied Catalysis A: General*, vol. 352, pp. 27-34, 2009.
- [81] I. Langmuir, "Chemical reactions on surfaces," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 17, 1922.
- [82] S. E. Voltz, *et al.*, "Kinetic study of carbon monoxide and propylene oxidation on platinum catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 12, pp. 294-301, 1973.
- [83] S. Salomons, *et al.*, "On the use of mechanistic CO oxidation models with a platinum monolith catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 70, pp. 305-313, 2007.
- [84] S. Salomons, *et al.*, "CO and H<sub>2</sub> oxidation on a platinum monolith diesel oxidation catalyst," *Catalysis Today*, vol. 117, pp. 491-497, 2006.
- [85] S. M. McClure and D. W. Goodman, "New insights into catalytic CO oxidation on Pt-group metals at elevated pressures," *Chemical Physics Letters*, vol. 469, pp. 1-13, 2009.
- [86] R. M. Heck and R. J. Farrauto, "Automobile exhaust catalysts," *Applied Catalysis A: General*, vol. 221, pp. 443-457, 2001.
- [87] F. Diehl, *et al.*, "Catalytic oxidation of heavy hydrocarbons over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Influence of the structure of the molecule on its reactivity," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 95, pp. 217-227, 2010.
- [88] Y. F. Y. Yao, "Oxidation of alkanes over noble metal catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 19, pp. 293-298, 1980.
- [89] M. J. Patterson, *et al.*, "The effect of carbon monoxide on the oxidation of four C<sub>6</sub> to C<sub>8</sub> hydrocarbons over platinum, palladium and rhodium," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 26, pp. 47-57, 2000.
- [90] A. A. Barresi and G. Baldi, "Deep catalytic oxidation of aromatic hydrocarbon mixtures: Reciprocal inhibition effects and kinetics," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 33, pp. 2964-2974, 1994.
- [91] S. Ordóñez, *et al.*, "Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on  $\gamma$ -alumina catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 38, pp. 139-149, 2002.

- [92] P. Gélin and M. Primet, "Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: A review," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 39, pp. 1-37, 2002.
- [93] K. Otto, "Methane oxidation over Pt on  $\gamma$ -alumina: Kinetics and structure sensitivity," *Langmuir*, vol. 5, pp. 1364-1369, 1989.
- [94] R. J. Farrauto, *et al.*, "Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane," *Applied Catalysis A, General*, vol. 81, pp. 227-237, 1992.
- [95] F. H. Ribeiro, *et al.*, "Kinetics of the Complete Oxidation of Methane over Supported Palladium Catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 146, pp. 537-544, 1994.
- [96] A. Schwartz, *et al.*, "Catalytic oxidation studies with platinum and palladium," *Journal of Catalysis*, vol. 21, pp. 199-207, 1971.
- [97] M. V. Twigg, "Rôles of catalytic oxidation in control of vehicle exhaust emissions," *Catalysis Today*, vol. 117, pp. 407-418, 2006.
- [98] S. R. Katare, *et al.*, "Aged DOC is a net consumer of NO<sub>2</sub>: analyses of vehicle, engine-dynamometer and reactor data," SAE Technical Paper2007.
- [99] L. Olsson, *et al.*, "A Kinetic Study of Oxygen Adsorption/Desorption and NO Oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 10433-10439, 1999.
- [100] S. R. Katare, *et al.*, *Aged DOC is a Net Consumer of NO<sub>2</sub>: Analysis of Vehicle, Engine-dynamometer and Reactor Data*, 2007.
- [101] K. Irani, *et al.*, "Effect of hydrocarbon species on NO oxidation over diesel oxidation catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 92, pp. 422-428, 2009.
- [102] R. Burch and T. C. Watling, "Kinetics and mechanism of the reduction of NO by C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under lean-burn conditions," *Journal of Catalysis*, vol. 169, pp. 45-54, 1997.
- [103] E. Xue, *et al.*, "Roles of supports, Pt loading and Pt dispersion in the oxidation of NO to NO<sub>2</sub> and of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub>," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 11, pp. 65-79, 1996.
- [104] M. Kaneeda, *et al.*, "Improvement of thermal stability of NO oxidation Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by addition of Pd," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 90, pp. 564-569, 2009.
- [105] B. M. Weiss and E. Iglesia, "Mechanism and site requirements for NO oxidation on Pd catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 272, pp. 74-81, 2010.
- [106] H. Abderrahim and D. Duprez, "Surface Diffusion of Oxygen in Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. Volume 30, A. Crucq and A. Frennet, Eds., ed: Elsevier, 1987, pp. 359-368.
- [107] B. C. Sales, *et al.*, "Oscillatory oxidation of CO over Pt, Pd and Ir catalysts: Theory," *Surface Science*, vol. 114, pp. 381-394, 1982.
- [108] C. D. Lund, *et al.*, "Model discrimination in oscillatory CO oxidation on platinum catalysts at atmospheric pressure," *Surface Science*, vol. 459, pp. 413-425, 2000.
- [109] E. S. Putna, *et al.*, "Oxygen desorption from  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Rh, Pt and Pd particles," *Surface Science*, vol. 391, pp. L1178-L1182, 1997.

- [110] T. Watanabe, *et al.*, *New DOC for light duty diesel DPF system*, 2007.
- [111] S. C. Su, *et al.*, "A Study of the Dynamics of Pd Oxidation and PdO Reduction by H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>," *Journal of Catalysis*, vol. 176, pp. 125-135, 1998.
- [112] C. Ocal, *et al.*, "Cabrera-Mott mechanism for oxidation of metals explains diffusion of metallic atoms through thin defective oxide layers," *Surface Science*, vol. 163, pp. 335-356, 1985.
- [113] G. Groppi, *et al.*, "Study of PdO/Pd transformation over alumina supported catalysts for natural gas combustion," vol. 130 D, pp. 3801-3806, 2000.
- [114] N. van Vegten, *et al.*, "Structural properties, redox behaviour and methane combustion activity of differently supported flame-made Pd catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 93, pp. 38-49, 2009.
- [115] H. Lieske and J. Völter, "Pd redispersion by spreading of PdO in O<sub>2</sub> treated Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, pp. 1841-1842, 1985.
- [116] R. Burch and F. J. Urbano, "Investigation of the active state of supported palladium catalysts in the combustion of methane," *Applied Catalysis A, General*, vol. 124, pp. 121-138, 1995.
- [117] D. Roth, *et al.*, "Catalytic behaviour of Cl-free and Cl-containing Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the total oxidation of methane at low temperature," *Applied Catalysis A: General*, vol. 203, pp. 37-45, 2000.
- [118] D. Gao, *et al.*, "Catalytic activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toward the combustion of methane," *Catalysis Communications*, vol. 9, pp. 2583-2587, 2008.
- [119] P. Gélin, *et al.*, "Complete oxidation of methane at low temperature over Pt and Pd catalysts for the abatement of lean-burn natural gas fuelled vehicles emissions: Influence of water and sulphur containing compounds," *Catalysis Today*, vol. 83, pp. 45-57, 2003.
- [120] R. J. Farrauto, *et al.*, "Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts: Support effects," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 6, pp. 263-270, 1995.
- [121] A. K. Datye, *et al.*, "Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd $\leftrightarrow$ PdO transformation on alumina supports," *Applied Catalysis A: General*, vol. 198, pp. 179-196, 2000.
- [122] A. Kalantar Neyestanaki, *et al.*, "Deactivation of postcombustion catalysts, a review," *Fuel*, vol. 83, pp. 395-408, 2004.
- [123] A. Morlang, *et al.*, "Bimetallic Pt/Pd diesel oxidation catalysts: Structural characterisation and catalytic behaviour," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 60, pp. 191-199, 2005.
- [124] P. J. F. Harris, "Growth and structure of supported metal catalyst particles," *International Materials Reviews*, vol. 40, pp. 97-115, 1995.
- [125] M. Skoglundh, *et al.*, "Combinations of platinum and palladium on alumina supports as oxidation catalysts," *Applied Catalysis*, vol. 77, pp. 9-20, 1991.
- [126] D. Bazin, *et al.*, "Structure et taille de particules bimétalliques palladium-platine dans un catalyseur," *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*, vol. 60, pp. 801-813, 2005.

- [127] L. C. A. Van Den Oetelaar, *et al.*, "Surface segregation in supported Pd-Pt nanoclusters and alloys," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 3445-3455, 1998.
- [128] C. Massen, *et al.*, "Geometries and segregation properties of platinum-palladium nanoalloy clusters," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, pp. 4375-4388, 2002.
- [129] M. H. Wiebenga, *et al.*, "Deactivation mechanisms of Pt/Pd-based diesel oxidation catalysts."
- [130] W. R. Patterson and C. Kemball, "The catalytic oxidation of olefins on metal films," *Journal of Catalysis*, vol. 2, pp. 465-478, 1963.
- [131] L. Olsson, *et al.*, "A kinetic study of NO oxidation and NO<sub>x</sub> storage on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 6895-6906, 2001.
- [132] C. J. Zhang and P. Hu, "CO oxidation on Pd(100) and Pd(111): A comparative study of reaction pathways and reactivity at low and medium coverages," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 123, pp. 1166-1172, 2001.
- [133] J. Yang, *et al.*, "Effect of sintering on the catalytic activity of a Pt based catalyst for CO oxidation: Experiments and modeling," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 83, pp. 229-239, 2008.
- [134] R. A. Van Santen, "Complementary structure sensitive and insensitive catalytic relationships," *Accounts of Chemical Research*, vol. 42, pp. 57-66, 2009.
- [135] F. J. Gracia and E. E. Wolf, "Non-isothermal dynamic Monte Carlo simulations of CO oxidation on Pt supported catalysts," *Chemical Engineering Science*, vol. 59, pp. 4723-4729, 2004.
- [136] P. Briot, *et al.*, "Effect of particle size on the reactivity of oxygen-adsorbed platinum supported on alumina," *Applied Catalysis*, vol. 59, pp. 141-152, 1990.
- [137] R. Van Hardeveld and F. Hartog, "The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals," *Surface Science*, vol. 15, pp. 189-230, 1969.
- [138] K. Hauff, *et al.*, "A global description of DOC kinetics for catalysts with different platinum loadings and aging status," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 100, pp. 10-18, 2010.
- [139] G. S. Zafiris and R. J. Gorte, "CO Oxidation on Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Evidence for Structure Sensitivity," *Journal of Catalysis*, vol. 140, pp. 418-423, 1993.
- [140] E. I. Altman and R. J. Gorte, "A comparison of the desorption of CO from Pt and Rh particles on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Surface Science*, vol. 195, pp. 392-402, 1988.
- [141] A. D. Smeltz, *et al.*, "Coupled theoretical and experimental analysis of surface coverage effects in Pt-catalyzed NO and O<sub>2</sub> reaction to NO<sub>2</sub> on Pt(1 1 1)," *Catalysis Today*, vol. 136, pp. 84-92, 2008.
- [142] L. Olsson and E. Fridell, "The influence of Pt oxide formation and Pt dispersion on the reactions NO  $\leftrightarrow$  NO + (1/2)O over Pt/AlO and Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of Catalysis*, vol. 210, pp. 340-353, 2002.
- [143] A. Borgna, *et al.*, "Sintering of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reforming catalysts: EXAFS study of the behavior of metal particles under oxidizing atmosphere," *Catalysis Letters*, vol. 13, pp. 175-188, 1992.

- [144] B. M. Weiss and E. Iglesia, "No oxidation catalysis on Pt clusters: Elementary steps, structural requirements, and synergistic effects of NO<sub>2</sub> adsorption sites," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 13331-13340, 2009.
- [145] S. Benard, *et al.*, "Supported platinum catalysts for nitrogen oxide sensors," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 55, pp. 11-21, 2005.
- [146] P. J. Schmitz, *et al.*, "NO oxidation over supported Pt: Impact of precursor, support, loading, and processing conditions evaluated via high throughput experimentation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 67, pp. 246-256, 2006.
- [147] H. Yoshida, *et al.*, "XANES study of the support effect on the state of platinum catalysts," *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 6, pp. 471-473, 1999.
- [148] P. Denton, *et al.*, "Role of the nature of the support (alumina or silica), of the support porosity, and of the Pt dispersion in the selective reduction of NO by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> under lean-burn conditions," *Journal of Catalysis*, vol. 189, pp. 410-420, 2000.
- [149] R. J. Berry, "Study of multilayer surface oxidation of platinum by electrical resistance technique," *Surface Science*, vol. 76, pp. 415-442, 1978.
- [150] J. Després, *et al.*, "Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over Pt/SiO<sub>2</sub>," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 50, pp. 73-82, 2004.
- [151] S. S. Mulla, *et al.*, "Reaction of NO and O<sub>2</sub> to NO<sub>2</sub> on Pt: Kinetics and catalyst deactivation," *Journal of Catalysis*, vol. 241, pp. 389-399, 2006.
- [152] Y. Yazawa, *et al.*, "Kinetic study of support effect in the propane combustion over platinum catalyst," *Catalysis Letters*, vol. 72, pp. 157-160, 2001.
- [153] J. H. Lee and H. H. Kung, "Effect of Pt dispersion on the reduction of NO by propene over alumina-supported Pt catalysts under lean-burn conditions," *Catalysis Letters*, vol. 51, pp. 1-4, 1998.
- [154] S. S. Mulla, *et al.*, "NO<sub>2</sub> inhibits the catalytic reaction of NO and O<sub>2</sub> over Pt," *Catalysis Letters*, vol. 100, pp. 267-270, 2005.
- [155] P. D. Gallo, *et al.*, "Catalytic ceramic support having a controlled microstructure," 2012.
- [156] P. D. Gallo, *et al.*, "Device for purification exhaust gases from a heat engine, comprising a ceramic carrier and an active phase chemically and mechanically anchored in the carrier," 2013.
- [157] J. Sehested, *et al.*, "Sintering of nickel steam-reforming catalysts: Effects of temperature and steam and hydrogen pressures," *Journal of Catalysis*, vol. 223, pp. 432-443, 2004.
- [158] J. S. Yoo, *et al.*, "De-SO<sub>x</sub> catalyst. An XRD study of magnesium aluminate spinel and its solid solutions," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 30, pp. 1444-1448, 1991.
- [159] J. A. Wang, *et al.*, "Relationship between the basicity, De-SO<sub>2</sub> activity and reductivity of sulfate in Mg-Al-Fe-O mixed spinel catalyst," *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 64, pp. 73-78, 1998.
- [160] C. Kienle, *et al.*, "Composites between spinels and binary oxides and their selective catalytic reduction activity," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 49, pp. 211-216, 1997.



- [161] S. A. Bocanegra, *et al.*, "Performance of PtSn catalysts supported on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (M: Mg or Zn) in n-butane dehydrogenation: Characterization of the metallic phase," *Applied Catalysis A: General*, vol. 277, pp. 11-22, 2004.
- [162] S. A. Bocanegra, *et al.*, "The influence of the synthesis routes of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  on its properties and behavior as support of dehydrogenation catalysts," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 111, pp. 534-541, 2008.
- [163] S. Bocanegra, *et al.*, "Effect of the synthesis method of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and of Sn and Pb addition to platinum catalysts on the behavior in n-butane dehydrogenation," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 49, pp. 4044-4054, 2010.
- [164] R. J. Rennard and J. Freil, "The role of sulfur in deactivation of Pt  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  for propane dehydrogenation," *Journal of Catalysis*, vol. 98, pp. 235-244, 1986.
- [165] V. B. Kazansky, *et al.*, "Diffuse reflectance IR-spectroscopy evidence of the unusual properties of platinum in Pt/Mg(Al)O catalysts for the selective aromatization of n-alkanes," *Catalysis Letters*, vol. 19, pp. 327-331, 1993.
- [166] G. Aguilar-Ríos, *et al.*, "Propane dehydrogenation activity of Pt and Pt-Sn catalysts supported on magnesium aluminate: Influence of steam and hydrogen," *Catalysis Letters*, vol. 60, pp. 21-25, 1999.
- [167] J. Salmones, *et al.*, "Synthesis and characterization of nanocrystallite  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinels as catalysts support," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 19, pp. 1033-1037, 2000.
- [168] J. Salmones, *et al.*, "H<sub>2</sub> reduction behaviors and catalytic performance of bimetallic tin-modified platinum catalysts for propane dehydrogenation," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 184, pp. 203-213, 2002.
- [169] B. Béguin, *et al.*, "Combustion of methane over supported palladium-copper bimetallic catalysts," *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, vol. 59, pp. 253-262, 1996.
- [170] S. Roy and A. Baiker, "NO<sub>x</sub> Storage-reduction catalysis: From mechanism and materials properties to storage-reduction performance," *Chemical Reviews*, vol. 109, pp. 4054-4091, 2009.
- [171] J. Pérez-Ramírez, *et al.*, "High activity and stability of the Rh-free Co-based ex-hydrotalcite containing Pd in the catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O," *Catalysis Letters*, vol. 60, pp. 133-138, 1999.
- [172] G. Fornasari, *et al.*, "Novel low temperature NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysts for diesel light-duty engine emissions based on hydrotalcite compounds," *Catalysis Today*, vol. 75, pp. 421-429, 2002.
- [173] G. Fornasari, *et al.*, "Role of the Mg/Al atomic ratio in hydrotalcite-based catalysts for NO<sub>x</sub> storage/reduction," *Applied Clay Science*, vol. 29, pp. 258-266, 2005.
- [174] S. Jeong, *et al.*, "Effect of Mg/Al ratios on the NO<sub>x</sub> storage activity over Pt-BaO/Mg-Al mixed oxides," *Catalysis Today*, vol. 231, pp. 155-163, 2014.
- [175] B. A. Silletti, *et al.*, "A novel Pd/MgAlO<sub>x</sub> catalyst for NO<sub>x</sub> storage-reduction," *Catalysis Today*, vol. 114, pp. 64-71, 2006.
- [176] N. Takahashi, *et al.*, "New approach to enhance the NO<sub>x</sub> storage performance at high temperature using basic  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel support," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 77, pp. 73-78, 2007.

- [177] D. H. Kim, *et al.*, "Characteristics of Pt-K/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> lean NO<sub>x</sub> trap catalysts," *Catalysis Today*, vol. 184, pp. 2-7, 2012.
- [178] S. Roy, *et al.*, "Single-step flame-made Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - A NO<sub>x</sub> storage-reduction catalyst with unprecedented dynamic behavior and high thermal stability," *Journal of Catalysis*, vol. 271, pp. 125-131, 2010.
- [179] S. Roy, *et al.*, "NO<sub>x</sub> storage and reduction over flame-made M/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Pt, Pd, and Rh): A comparative study," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 119-120, pp. 279-286, 2012.
- [180] S. Brunauer, *et al.*, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [181] E. P. Barrett, *et al.*, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, pp. 373-380, 1951.
- [182] M. Fadoni and L. Lucarelli, "Temperature programmed desorption, reduction, oxidation and flow chemisorption for the characterisation of heterogeneous catalysts. Theoretical aspects, instrumentation and applications," in *Studies in Surface Science and Catalysis*. vol. Volume 123, R. A. v. Santen, *et al.*, Eds., ed: Elsevier, 1999, pp. 289-342.
- [183] G. A. Martin, "Détermination des tailles de particules métalliques et de leur distribution en catalyse hétérogène," *Rev. Phys. Appl. (Paris)*, vol. 16, pp. 181-191, 1981.
- [184] P. A. Sermon and G. C. Bond, "Hydrogen Spillover," *Catalysis Reviews*, vol. 8, pp. 211-239, 1974.
- [185] J. Barbier, *et al.*, "Effet de la calcination des catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur la réductibilité et l'accessibilité du platine," Paris, FRANCE Patent, 1988.
- [186] J. E. Benson and M. Boudart, "Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported platinum surface areas," *Journal of Catalysis*, vol. 4, pp. 704-710, 1965.
- [187] B. J. Kip, *et al.*, "Determination of metal particle size of highly dispersed Rh, Ir, and Pt catalysts by hydrogen chemisorption and EXAFS," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 108, pp. 5633-5634, 1986.
- [188] F. Thibault-Starzyk, "Caractérisation des mécanismes chimiques des catalyseurs automobiles  
" *Techniques de l'ingénieur*, vol. RE 147, 2010.
- [189] J. Andersson, *et al.*, "Deactivation of diesel oxidation catalysts: Vehicle- and synthetic aging correlations," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 72, pp. 71-81, 2007.
- [190] J. Kim, *et al.*, "Comparison studies on sintering phenomenon of diesel oxidation catalyst depending upon aging conditions," ed, 2011.
- [191] H. Yamamoto and H. Uchida, "Oxidation of methane over Pt and Pd supported on alumina in lean-burn natural-gas engine exhaust," *Catalysis Today*, vol. 45, pp. 147-151, 1998.

- [192] N. S. Babu, *et al.*, "Characterization and reactivity of alumina-supported Pd catalysts for the room-temperature hydrodechlorination of chlorobenzene," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 6447-6453, 2007.
- [193] Z. Zhu, *et al.*, "Influences of Pd precursors and preparation method on the catalytic performances of Pd-only close-coupled catalysts," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 18, pp. 2135-2140, 2012.
- [194] A. S. Ivanova, *et al.*, "Metal-support interactions in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 97, pp. 57-71, 2010.
- [195] M. Du, *et al.*, "Enhancement of Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst performance in naphthalene hydrogenation by mixing different molecular sieves in the support," *Fuel Processing Technology*, vol. 91, pp. 1655-1661, 2010.
- [196] A. López-Gaona, *et al.*, "Synthesis and characterization of Pt/MCM and Pd/MCM and its use in the hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 99, pp. 177-182, 2010.
- [197] A. Tanksale, *et al.*, "Effect of Pt and Pd promoter on Ni supported catalysts-A TPR/TPO/TPD and microcalorimetry study," *Journal of Catalysis*, vol. 258, pp. 366-377, 2008.
- [198] C. P. Hwang and C. T. Yeh, "Platinum-oxide species formed by oxidation of platinum crystallites supported on alumina," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 112, pp. 295-302, 1996.
- [199] P. Castellazzi, *et al.*, "Effect of Pt/Pd ratio on catalytic activity and redox behavior of bimetallic Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CH<sub>4</sub> combustion," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 95, pp. 303-311, 2010.
- [200] M. Bonarowska and Z. Karpiński, "Characterization of supported Pd-Pt catalysts by chemical probes," *Catalysis Today*, vol. 137, pp. 498-503, 2008.
- [201] T. Ishiguro, *et al.*, "Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: First observation of inner core and outer shell," *Combustion and Flame*, vol. 108, pp. 231-234, 1997.
- [202] R. W. Siegel, *et al.*, "WTEC Panel Report on Nanostructure Science and Technology: R & D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials and Nanodevices.," *Nanostructure Science and Technology*, 1999.
- [203] J. Rouquerol, *et al.*, "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)," in *Pure and Applied Chemistry* vol. 66, ed, 1994, p. 1739.
- [204] A. Corma, "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis," *Chemical Reviews*, vol. 97, pp. 2373-2419, 1997.
- [205] P. C. Hiemenz, "Principles of colloid and surface chemistry," 1977.
- [206] T. Coradin and J. Livage, "Sol-Gel Synthesis of Solids," in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, ed: John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [207] S. Alex, *et al.*, "Process for extracting aluminium from aluminous ores," 2012.
- [208] J. Livage, *et al.*, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 18, pp. 259-341, 1988.

- [209] M. Henry, *et al.*, "Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation and complexation," in *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, ed: Springer, 1992, pp. 153-206.
- [210] C. K. Jorgensen, *Inorganic complexes*: Elsevier, 2012.
- [211] J. S. Beck, *et al.*, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, pp. 10834-10843, 1992.
- [212] G. J. D. A. A. Soler-Illia, *et al.*, "Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures," *Chemical Reviews*, vol. 102, pp. 4093-4138, 2002.
- [213] B. J. K. Holmberg, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and polymers in aqueous solutions*, 2nd ed. England: John Wiley & Sons, Ltd. , 2002.
- [214] I. Schmolka, "Polyoxyethylene-polyoxypropylene aqueous gels," US Patent, 1973.
- [215] J. J. Escobar-Chávez, *et al.*, "Applications of thermo-reversible pluronic F-127 gels in pharmaceutical formulations," *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, vol. 9, pp. 339-358, 2006.
- [216] P. Alexandridis, *et al.*, "Micellization of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions: Thermodynamics of copolymer association," *Macromolecules*, vol. 27, pp. 2414-2425, 1994.
- [217] G. Wanka, *et al.*, "Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions," *Macromolecules*, vol. 27, pp. 4145-4159, 1994.
- [218] P. Alexandridis and T. Alan Hatton, "Poly(ethylene oxide)poly(propylene oxide)poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 96, pp. 1-46, 1995.
- [219] B. Sarkar, *et al.*, "Micellization of amphiphilic block copolymers in binary and ternary solvent mixtures," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 390, pp. 137-146, 2013.
- [220] B. Yang, *et al.*, "Effect of Acid on the Aggregation of Poly(ethylene oxide)–Poly(propylene oxide)–Poly(ethylene oxide) Block Copolymers," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 23068-23074, 2006.
- [221] D. Baute and D. Goldfarb, "Interaction of Nitrates with Pluronic Micelles and Their Role in the Phase Formation of Mesoporous Materials," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 10931-10940, 2007.
- [222] C. Boissiere, *et al.*, "Aerosol Route to Functional Nanostructured Inorganic and Hybrid Porous Materials," *Advanced Materials*, vol. 23, pp. 599-623, 2011.
- [223] D. Grosso, *et al.*, "Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly," *Advanced Functional Materials*, vol. 14, pp. 309-322, 2004.
- [224] F. Belleiteix, "Introduction à l'atomisation de séchage," presented at the Séminaire Encapsulation - Atomisation (10/12/2014), Paris, 2014.
- [225] *Solubility enhancement with BASF Pharma Polymers - Solubilizer Compendium*, BASF, 2011.

- [226] L. Wan, *et al.*, "Facile synthesis of ordered nanocrystalline alumina thin films with tunable mesopore structures," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 115, pp. 301-307, 2008.
- [227] S. Goudalle, "Intensification du procédé de vaporeformage à travers la réalisation d'un échangeur/réacteur céramique à architecture 3D complexe fonctionnalisé grâce au développement de catalyseurs optimisés," Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges, Limoges, 2011.
- [228] K. S. W. Sing, *et al.*, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, pp. 603-619, 1985.
- [229] M. Y. Kozlov, *et al.*, "Relationship between Pluronic Block Copolymer Structure, Critical Micellization Concentration and Partitioning Coefficients of Low Molecular Mass Solutes," *Macromolecules*, vol. 33, pp. 3305-3313, 2000.
- [230] Z. Zhou and B. Chu, "Light-scattering study on the association behavior of triblock polymers of ethylene oxide and propylene oxide in aqueous solution," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 126, pp. 171-180, 1988.
- [231] G. Dumortier, *et al.*, "A review of poloxamer 407 pharmaceutical and pharmacological characteristics," *Pharmaceutical Research*, vol. 23, pp. 2709-2728, 2006.
- [232] P. N. Hurter, *et al.*, "Molecular modeling of micelle formation and solubilization in block copolymer micelles. 1. A self-consistent mean-field lattice theory," *Macromolecules*, vol. 26, pp. 5592-5601, 1993.
- [233] V. P. Torchilin, "Structure and design of polymeric surfactant-based drug delivery systems," *Journal of Controlled Release*, vol. 73, pp. 137-172, 2001.
- [234] V. P. Torchilin, "Micellar nanocarriers: Pharmaceutical perspectives," *Pharmaceutical Research*, vol. 24, pp. 1-16, 2007.
- [235] G. Busca, "Chapter 2 - Preparation of Solid Catalysts: A Short Summary," in *Heterogeneous Catalytic Materials*, G. Busca, Ed., ed Amsterdam: Elsevier, 2014, pp. 9-22.
- [236] F. Pinna, "Supported metal catalysts preparation," *Catalysis Today*, vol. 41, pp. 129-137, 1998.
- [237] C. Perego and P. Villa, "Catalyst preparation methods," *Catalysis Today*, vol. 34, pp. 281-305, 1997.
- [238] S. Salasc, *et al.*, "A comparison between Pt and Pd in NO<sub>x</sub> storage catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 36, pp. 145-160, 2002.
- [239] E. Ruckenstein and J. J. Chen, "Wetting phenomena during alternating heating in O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> of supported metal crystallites," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 86, pp. 1-11, 1982.
- [240] H. Lieske, *et al.*, "Reactions of platinum in oxygen- and hydrogen-treated Pt  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. I. Temperature-programmed reduction, adsorption, and redispersion of platinum," *Journal of Catalysis*, vol. 81, pp. 8-16, 1983.
- [241] Y. F. Y. Yao, "The oxidation of CO and hydrocarbons over noble metal catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 87, pp. 152-162, 1984.

- [242] J. Völter, *et al.*, "Role of metallic and oxidic platinum in the catalytic combustion of n-heptane," *Journal of Catalysis*, vol. 104, pp. 375-380, 1987.
- [243] R. W. McCabe, *et al.*, "The passivating oxidation of platinum," *Journal of Catalysis*, vol. 114, pp. 354-367, 1988.
- [244] K. Otto, *et al.*, "Identification of two types of oxidized palladium on  $\gamma$ -alumina by X-ray photoelectron spectroscopy," *Applied Catalysis B, Environmental*, vol. 1, pp. 1-12, 1992.
- [245] K. Otto, *et al.*, "Raman spectroscopy of palladium oxide on  $\gamma$ -alumina applicable to automotive catalysts. Nondestructive, quantitative analysis; oxidation kinetics; fluorescence quenching," *Applied Catalysis B, Environmental*, vol. 1, pp. 317-327, 1992.
- [246] E. Lucas, *et al.*, "Nanocrystalline metal oxides as unique chemical reagents/sorbents," *Chemistry - A European Journal*, vol. 7, pp. 2505-2510, 2001.
- [247] A. Barrera, *et al.*, "Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by sol-gel: Characterization and catalytic activity in the NO reduction by H<sub>2</sub>," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 34, pp. 97-111, 2001.
- [248] D. Dou, *et al.*, "Structure and chemical properties of Pt nitrate and application in three-way automotive emission catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 30, pp. 11-24, 2001.
- [249] S. Kurien, *et al.*, "Structural and electrical properties of nano-sized magnesium aluminate," *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, vol. 42, pp. 926-933, 2004.
- [250] B. L. Patil, *et al.*, "Electrical properties of Si<sup>4+</sup> substituted copper ferrite," *Journal of Materials Science*, vol. 29, pp. 175-178, 1994.
- [251] L. F. Yang, *et al.*, "Catalytic combustion of methane over PdO supported on Mg-modified alumina," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 38, pp. 117-125, 2002.
- [252] A. Ogata, *et al.*, "Active Sites and Redox Properties of Supported Palladium Catalysts for Nitric Oxide Direct Decomposition," *Journal of Catalysis*, vol. 144, pp. 452-459, 1993.
- [253] R. C. Peterson, *et al.*, "A time-of-flight neutron powder diffraction study of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at temperatures up to 1273 K," *American Mineralogist*, vol. 76, pp. 1455-1458, 1991.
- [254] B. J. Wood, *et al.*, "Order-disorder phenomena in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel," *American Mineralogist*, vol. 71, pp. 999-1006, 1986.
- [255] S. P. Slotznick and S. H. Shim, "In situ Raman spectroscopy measurements of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel up to 1400°C," *American Mineralogist*, vol. 93, pp. 470-476, 2008.
- [256] R. I. Sheldon, *et al.*, "Cation disorder and vacancy distribution in nonstoichiometric magnesium aluminate spinel, MgO·xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, pp. 3293-3298, 1999.
- [257] W. Juszczyk, *et al.*, "Characterization of supported palladium catalysts. III. Pd Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of Catalysis*, vol. 120, pp. 68-77, 1989.
- [258] T. Tanabe, *et al.*, "Sintering and redispersion behavior of Pt on Pt/MgO," *Journal of Catalysis*, vol. 257, pp. 117-124, 2008.
- [259] D. Cheng, *et al.*, "Structures of small Pd-Pt bimetallic clusters by Monte Carlo simulation," *Chemical Physics*, vol. 330, pp. 423-430, 2006.

- [260] J. Panpranot, *et al.*, "Effects of Pd precursors on the catalytic activity and deactivation of silica-supported Pd catalysts in liquid phase hydrogenation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 292, pp. 322-327, 2005.
- [261] S. D. Mo, *et al.*, "Electronic and structural properties of bulk  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, pp. 1193-1197, 1997.
- [262] F. M. Dautzenberg and H. B. M. Wolters, "State of dispersion of platinum in alumina-supported catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 51, pp. 26-39, 1978.
- [263] H. Yoshida, *et al.*, "Effects of support and additive on oxidation state and activity of Pt catalyst in propane combustion," *Catalysis Today*, vol. 87, pp. 19-28, 2003.
- [264] P. Avila, *et al.*, "Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies," *Chemical Engineering Journal*, vol. 109, pp. 11-36, 2005.
- [265] V. Meille, "Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces," *Applied Catalysis A: General*, vol. 315, pp. 1-17, 2006.
- [266] C. Agrafiotis and A. Tsetsekou, "Effect of processing parameters on the properties of  $\gamma$ -alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs," *Journal of Materials Science*, vol. 35, pp. 951-960, 2000.
- [267] A. F. Pérez-Cadenas, *et al.*, "Tuning the morphology of monolith coatings," *Applied Catalysis A: General*, vol. 319, pp. 267-271, 2007.
- [268] C. Agrafiotis, *et al.*, "Effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycombs," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 18, pp. 1421-1424, 1999.
- [269] T. Vergunst, *et al.*, "Monolithic catalysts - Non-uniform active phase distribution by impregnation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 213, pp. 179-187, 2001.
- [270] G. Grubert, *et al.*, "Diesel oxidation catalyst composite with layer structure for carbon monoxide and hydrocarbon conversion," 2010.
- [271] G. R. Chandler, *et al.*, "Method of coating a monolith substrate with catalyst component," GB Patent, 2011.
- [272] T. Chartier and A. Bruneau, "Aqueous tape casting of alumina substrates," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 12, pp. 243-247, 1993.
- [273] T. C. Watling, *et al.*, "Development and validation of a Pt-Pd diesel oxidation catalyst model," SAE Technical Paper, 2012-01-1286.
- [274] J. E. Etheridge, *et al.*, "The Effect of Pt: Pd Ratio on Diesel Oxidation Catalyst Performance: An Experimental and Modelling Study," SAE Technical Paper, 2015-01-1053.
- [275] A. Fadic, *et al.*, "A case study in multi-scale model reduction: The effect of cell density on catalytic converter performance," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 92, pp. 1607-1617, 2014.
- [276] H. Santos and M. Costa, "Influence of the three way catalytic converter substrate cell density on the mass transfer and reaction resistances," *Chemical Engineering Science*, vol. 107, pp. 181-191, 2014.
- [277] S. Cordiner, *et al.*, "Influence of Washcoat Distribution on the Performance of Diesel Oxidation Catalysts," SAE Technical Paper, 2007-01-4007.

- [278] K. Arnby, *et al.*, "Investigation of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with locally high Pt concentrations for oxidation of CO at low temperatures," *Journal of Catalysis*, vol. 221, pp. 252-261, 2004.
- [279] K. Arnby, *et al.*, "The effect of platinum distribution in monolithic catalysts on the oxidation of CO and hydrocarbons," *Journal of Catalysis*, vol. 233, pp. 176-185, 2005.
- [280] J. M. Herreros, *et al.*, "Enhancing the low temperature oxidation performance over a Pt and a Pt-Pd diesel oxidation catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 147, pp. 835-841, 2014.
- [281] S. H. Oh and J. C. Cavendish, "Transients of monolithic catalytic converters: Response to step changes in feedstream temperature as related to controlling automobile emissions," *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 21, pp. 29-37, 1982.
- [282] N. Rankovic, *et al.*, "Kinetic modeling study of the oxidation of carbon monoxide-hydrogen mixtures over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 20225-20236, 2011.
- [283] M. Sun, *et al.*, "Steady-state multiplicity and superadiabatic extinction waves in the oxidation of CO/H<sub>2</sub> mixtures over a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated monolith," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 42, pp. 37-45, 2003.
- [284] A. Winkler, *et al.*, "The influence of chemical and thermal aging on the catalytic activity of a monolithic diesel oxidation catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 93, pp. 177-184, 2009.
- [285] P. Daggolu, *et al.*, "Small Pt Cluster Size Diesel Oxidation Catalyst for Cold Start CO Oxidation," SAE Technical Paper, 2015-26-0088.



## **Résumé :**

L'amélioration de la qualité de l'air est un enjeu majeur pour la santé et l'environnement. Le challenge pour les fabricants de convertisseurs catalytiques pour la dépollution automobile est d'optimiser leur formulation pour répondre aux normes réglementant les émissions polluantes se durcissant, tout en rentabilisant l'utilisation de métaux précieux dont les ressources s'épuisent.

Dans cette thèse, un nouveau support catalytique  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  méso-poreux a été synthétisé par atomisation d'un sol aqueux contenant un copolymère tri-blocs. Les nano-cristallites de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  en contact quasi-ponctuel permettent d'atteindre des taux de dispersion de la phase active Pt-Pd supérieurs à ceux d'un catalyseur d'oxydation Diesel commercialisé, pris comme référence par la société Renault. La phase active d'un catalyseur 2,5%PtPd(3:2)[450°C]/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [900°C] présente une stabilité hydrothermale similaire à celle de ce dernier grâce aux ancrages chimiques (croissance épitaxiale, solutions solides) et mécaniques (marches atomiques, pores).

Bien que la totalité des métaux précieux ne soit pas accessible (insertion, encapsulation) pour l'oxydation du CO, des HC et de NO, les performances catalytiques atteintes par ce catalyseur au cours de vieillissements hydrothermaux sont comparables à celle d'un *DOC* de référence. La conversion des HC est similaire à celle du *DOC* de référence et dépendante de la concentration locale des sites actifs. La conversion du CO est légèrement pénalisée car les particules sont de trop petite taille et à l'état oxydé. Enfin, ce catalyseur ne réduit pas les NOx, en revanche il assure une oxydation plus importante de NO en NO<sub>2</sub> après vieillissement hydrothermal que le *DOC* de référence, ainsi que le stockage de NO<sub>2</sub>. Cela représente un avantage majeur pour le bon fonctionnement du filtre à particules situé en aval du *DOC*.

**Mots clés :** Catalyseur d'oxydation Diesel, Pt-Pd/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , méso-porosité, stabilité hydrothermale, oxydation du CO et des hydrocarbures

## **Study of $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -supported Pt-Pd catalysts for automotive depollution: synthesis, hydrothermal stability and catalytic performances**

### **Abstract :**

The improvement of air quality is a major issue for the health and the environment. The challenge for the manufacturers of catalytic converters for automotive depollution is to optimize their formulation to meet the standards regulating the polluting emissions hardening, while making a profitable use of the precious metals whose resources are becoming exhausted.

In this thesis, a new, mesoporous,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , catalytic support was synthesized by atomization of an aqueous sol containing a tri-block copolymer. The  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  nanocrystallites in point contact enable to reach higher dispersion rates of the Pt-Pd active phase than those of a commercialized *DOC* taken as reference by Renault. The active phase of the 2,5%PtPd(3:2)[450°C]/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ [900°C] catalyst presents similar hydrothermal stability to that of the reference *DOC* thanks to chemical anchoring (epitaxial growth, solid solutions) and mechanical anchoring (atomic steps, pores).

Although the totality of the precious metal content is not accessible (insertion, encapsulation) for CO, HC and NO oxidation, the catalytic performances reached by this catalyst during hydrothermal aging are comparable with that of the reference *DOC*. The conversion of the HC is similar to that of the reference *DOC* and depends on the local concentration of the active sites. The CO conversion rate is slightly penalized because the particles are too smalls and in an oxidized state. Lastly, this catalyst does not reduce NOx but ensures a more important oxidation of NO in NO<sub>2</sub> after a hydrothermal aging than the reference *DOC* and also the storage of NO<sub>2</sub> which have a positive impact on the proper functioning of the downstream diesel particulate filter.

**Keywords:** Diesel oxidation catalyst, Pt-Pd/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , mesoporosity, hydrothermal stability, oxidation of CO and HCs